

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-212384

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl.

C08L 59/00

C08J 5/00

C08L 61/14

(21)Application number : 2001-008069

(71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 16.01.2001

(72)Inventor : HARASHINA HATSUHIKO

(54) POLYACETAL-BASED RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyacetal-based resin composition which can remarkably control the production of formaldehyde.

SOLUTION: The polyacetal-based resin composition comprises (A) 100 pts.wt. of a polyacetal resin and (B) 0.001 to 100 pts.wt. of the condensate of a phenol compound with a basic nitrogen-containing compound and an aldehyde compound. The component (B) may be the condensate of phenol with an aminotriazine compound and formaldehyde. The polyacetal-based resin composition may contain an antioxidant, a heat-resistance stabilizer, a processing stability, a weather (light) stabilizer, a colorant and the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] The polyacetal system resin constituent which consists of condensates (B) of polyacetal system resin (A), and a phenols, a basic nitrogen content compound and aldehydes.
- [Claim 2] (B) The constituent according to claim 1 whose basic nitrogen content compound is an annular basicity nitrogen content compound in a component.
- [Claim 3] (B) The constituent according to claim 1 whose basic nitrogen content compounds are triazine in a component.
- [Claim 4] (B) The constituent according to claim 1 with which a component reacts and is obtained under the existence of at least a kind chosen from the basic catalyst and the acid catalyst.
- [Claim 5] (B) The constituent according to claim 1 with which a component reacts and is obtained under existence of a basic catalyst.
- [Claim 6] (B) The constituent according to claim 1 with which a component reacts and is obtained under weak base nature conditions.
- [Claim 7] (B) The constituent according to claim 1 whose component is a novolak mold condensate.
- [Claim 8] (B) The constituent of a component according to claim 1 which is the 0.001 - 100 weight section to the (A) component 100 weight section in basic nitrogen content compound conversion comparatively.
- [Claim 9] Furthermore, the constituent according to claim 1 which was chosen from an antioxidant, the heat-resistant stabilizer, the processing stabilizer, the weathering (light) stabilizer, and the coloring agent and which contains a kind at least.
- [Claim 10] the resin constituent which consists of novolak mold condensates (B) of polyacetal system resin (A), and a phenol, amino triazine and formaldehyde -- it is -- the polyacetal system resin constituent of the (B) component which is 0.01 - 50 weight section to the (A) component 100 weight section in basic nitrogen content compound conversion comparatively.
- [Claim 11] How to mix the condensate (B) of polyacetal system resin (A), and a phenols, a basic nitrogen content compound and aldehydes, and to manufacture a polyacetal system resin constituent.
- [Claim 12] The Plastic solid formed with the constituent according to claim 1.
- [Claim 13] (1) The Plastic solid according to claim 12 whose amount of generating formaldehyde is below surface area 3microper two g of a Plastic solid when it saves at the temperature of 80 degrees C in a closed space for 24 hours and the amount of generating formaldehyde saves in the closed space of below surface area 2microper two g of a Plastic solid and/or (2) temperature of 60 degrees C, and saturated humidity for 3 hours. [of 1cm] [of 1cm]
- [Claim 14] The Plastic solid according to claim 12 whose Plastic solid is at least one sort chosen from autoparts, the electrical and electric equipment and electronic parts, building materials and a pipe fitting, a life and the components for cosmetics, and medical components.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the Plastic solid formed in the polyacetal system resin constituent with which the formaldehyde yield was controlled and its manufacture approach, and a list with this constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels in a mechanical property, fatigue resistance, an antifriction and abrasiveness, chemical resistance, and a moldability, polyacetal system resin is widely used in fields, such as autoparts, electrical-and-electric-equipment components, other precision machinery components, building materials and a piping member, components for a life / makeup, and medical components. However, the demand to the quality shows the inclination developed more with expansion of an application, and diversification. It is mentioned that poor shaping, such as a silver streak of that the mechanical strength in processing processes, such as extrusion or a forming cycle, does not fall as a property required of polyacetal system resin, that the affix (mold deposit) to metal mold does not occur, that the mechanical physical properties under long-term heating conditions (heat aging) do not fall, and mold goods and a void, does not arise etc. Decomposition of the polymer at the time of heating is mentioned to one of the important factors of these phenomena. Especially polyacetal system resin is essentially easy to disassemble from the chemical structure easily under acidity or alkaline conditions under a heating oxidizing atmosphere. Therefore, as an essential technical problem of polyacetal system resin, thermal stability is raised and controlling generating of the formaldehyde from a fabrication process or mold goods is mentioned. Formaldehyde is activity chemically, and if it becomes a formic acid by oxidation, and has a bad influence on thermal resistance or uses for the components of the electrical and electric equipment etc., a metal contact-surface article will corrode, or it will discolor by adhesion of an organic compound, and it will produce a contact fault. Furthermore, formaldehyde itself pollutes the work environment in a subassembly process, and the living environment of the use circumference of a final product.

[0003] In order to stabilize an activity end chemically, the approach of carrying out decomposition removal of the part for an unstable end, and using as an inactive stabilization end about the approach and copolymer which esterify the end of a polymer according to acetylation etc. about a homopolymer, after copolymerizing a trioxane and the monomer which has contiguity carbon to carbon bonds, such as cyclic ether and an annular formal, at the time of a polymerization etc. is learned. However, at the time of heating, **** decomposition in the principal chain part of a polymer also takes place, the prevention cannot be coped with only by the above-mentioned processing, but addition of an antioxidant and other stabilizers is made indispensable practical.

[0004] However, even if it blends these stabilizers, it is difficult to control disassembly of polyacetal system resin completely, and in the case of melting processing by the extrusion and the forming cycle for preparing a constituent in fact, an operation of heat and oxygen is received within the cylinder of an extruder or a making machine, formaldehyde occurs from decomposition and the end which is not fully stabilized of a principal chain, and work environment is worsened

at the time of extrusion-molding processing. Moreover, if it fabricates over long duration, while a fines-like object and tarry material will adhere to metal mold (mold deposit) and reducing working efficiency, it is one of the maximum factors to which the surface state of mold goods is reduced. Furthermore, the fall of a mechanical strength and discoloration of resin arise by polymer decomposition. From such a point, great efforts are continued in quest of the more effective stabilization formula about polyacetal system resin.

[0005] As an antioxidant added by polyacetal system resin, the phenolic compound (hindered phenol) which has steric hindrance, and the amine compound (hindered amine) which has steric hindrance are known, and specific nitrogen content compounds, such as a melamine or its derivative, a polyamide, and a polyacrylamide derivative, an amidine compound, an alkali-metal hydroxide and an alkaline-earth-metal hydroxide, organic, or an inorganic-acid salt is used as other stabilizers. Moreover, an antioxidant is usually used combining other stabilizing agents. However, even if it uses such an additive, it is difficult to give high stability to polyacetal system resin.

[0006] By adding an antioxidant, alkylene urethane, and a urea to a polyacetal copolymer, the stability over heat and an oxidizing atmosphere is made to improve in JP,52-59646,A, and the polyacetal system resin constituent which does not produce coloring is indicated. However, it is difficult to still control generating of formaldehyde notably only by addition of an anti-oxidant and a urea.

[0007] In order to improve the thermal stability of polyacetal, the constituent for shaping which carried out little combination of the ionicity salt of the low-molecular-weight copolymer of an alpha olefin and alpha and beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid is indicated by the acetal polymer at JP,61-145245,A. Moreover, using cyanoguanidines and triazine is indicated as an amidine system stabilizer.

[0008] The constituent for polyacetal shaping which added a hindered phenol, the metal salt of hydroxycarboxylic acid, lubricant, the nitrogen content thermostabilizer (amidine compounds, such as a melamine and cyanoguanidine), the nucleation agent, the antistatic agent, etc. to polyacetal system resin is indicated by JP,63-260949,A. By this reference, the resistance over yellowing under heating aging, a mechanical property, processing suitability, the stability over ultraviolet rays, and the resistance to are recording of static electricity are raised with said additive.

[0009] However, by these reference, since an additive oozes out from mold goods while it is difficult to control generating of formaldehyde sharply, although it can be improved by thermal stability, mechanical characteristics, fabrication nature, etc., it cannot add so much.

[0010] On the other hand, in order to improve the property of polyacetal system resin, combining with other ingredients is also considered. However, polyacetal system resin is extent with which other compatibility and compatibility with an ingredient are very small, for example, compatibility with phenol novolak resin is accepted to be in various polymers since it is high crystallinity (macromolecule collected works, Vol.48, No.7, pp.443-447 (Jul., 1991)). The biaxial extension polyoxymethylene film constituent which consists of a polyoxymethylene polymer and novolak mold phenol resin is indicated by JP,5-98039,A. However, in this constituent, although extension stability is improving, generating of formaldehyde is not controlled.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to provide with a Plastic solid the polyacetal system resin constituent which can control generation of formaldehyde remarkably and its manufacture approach, and a list.

[0012] Other purposes of this invention are to provide with a Plastic solid the resin constituent which can improve the thermal stability of polyacetal system resin, especially the melting stability at the time of fabrication and its manufacture approach, and a list.

[0013] It improves the quality of a Plastic solid while it controls generation of formaldehyde and can control adhesion of a decomposition product etc. in metal mold, and extraction of the decomposition product from a Plastic solid and the heat deterioration of a Plastic solid, even if the purpose of further others of this invention is under a severe condition, and it is to provide with a Plastic solid the polyacetal system resin constituent which can improve a moldability and

its manufacture approach, and a list.

[0014]

[Means for Solving the Problem] They completed a header and this invention for the ability of formaldehyde generating from polyacetal system resin to be controlled while they had improved thermal stability, especially the melting stability at the time of fabrication, if this invention persons combined with the phenol resin which denaturalized with the basic nitrogen content compound as a result of inquiring wholeheartedly, in order to attain said technical problem.

[0015] That is, the polyacetal system resin constituent of this invention consists of condensates (B) of polyacetal system resin (A), and a phenols, a basic nitrogen content compound and aldehydes. (B) In a component, an annular basicity nitrogen content compound (for example, triazine), for example, amino triazine, can be illustrated as a basic nitrogen content compound. (B) Under existence of a basic catalyst and an acid catalyst (especially basic catalysts, such as amines), a component may react and may be obtained. (B) the rate of a component -- the (A) component 100 weight section -- receiving -- the 0.001 - 100 weight section -- it is 0.01 - 50 weight section extent preferably. An antioxidant, the heat-resistant stabilizer, the processing stabilizer, the weathering (light) stabilizer, the coloring agent, etc. may be further included in said resin constituent.

[0016] The method of mixing the aforementioned (A) component and the (B) component and manufacturing a polyacetal system resin constituent is also included in this invention. Moreover, the Plastic solid formed with said constituent is also included in this invention.

[0017]

[Embodiment of the Invention] [(A) polyacetal system resin] polyacetal system resin is a high molecular compound which makes an oxy-methylene group ($-\text{CH}_2\text{O}-$) a main configuration unit, and the polyacetal copolymers (for example, the Polyplastics make, a trade name "Duracon", etc.) containing a polyacetal homopolymer or polyoxymethylene, oxy-methylene units (for example, the U.S. Du Pont make, a trade name "Dirline", the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make, a trade name "TENAKKU 4010", etc.), and a comonomer unit are contained. In a copolymer, with a carbon number of about (preferably about two to four carbon number) two to six oxy-alkylene units (for example, an oxyethylene radical ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), an oxypropylene radical, an oxy-tetramethylen radical, etc.) are included per comonomer. the content of a comonomer unit -- small quantity, for example, the polyacetal system resin whole, -- receiving -- 0.01-20-mol % -- desirable -- 0.03-10-mol % (for example, 0.05-5-mol %) -- it can choose from the range of about 0.1-5 mol % still more preferably.

[0018] Polyacetal copolymers may be the copolymer which consisted of two components, a terpolymer which consisted of three components. Polyacetal copolymers may be block copolymers (for example, JP,2-24307,B, the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make, a trade name "TENAKKU LA", "TENAKKU LM", etc.) besides a random copolymer, a graft copolymer, etc. Moreover, polyacetal system resin may be not only a line but branching structure, and may have the structure of cross linkage. Furthermore, the end of polyacetal system resin may be stabilized according to esterification with carboxylic acids, such as an acetic acid and a propionic acid, or those anhydrides, urethane-izing with an isocyanate compound, etherification, etc. There is especially no limit, and if melting shaping is possible also for the polymerization degree of polyacetal system resin, and whenever [branching], and a degree of cross linking, they are good. especially the molecular weight of polyacetal system resin is restricted -- not having -- for example, the weight average molecular weight 5,000-500,000 -- it is 10,000 to about 400,000 preferably.

[0019] Said polyacetal system resin can be manufactured by carrying out the polymerization of for example, aldehydes (for example, formaldehyde, a paraformaldehyde, an acetaldehyde, etc.), cyclic ether (for example, a trioxane, ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide, styrene oxide, cyclohexene oxide, 1, 3-dioxolane, etc.), annular formals (for example, a diethylene-glycol formal, a 1,4-butanediol formal, etc.), etc. As a copolymerization component, furthermore, alkyl or aryl glycidyl ether for example, methyl glycidyl ether and ethyl glycidyl ether -- Phenyl glycidyl ether, naphthyl glycidyl ether, etc., Alkylene or polyoxy-alkylene-glycol diglycidyl ether for example, ethylene glycol diglycidyl ether and triethylene glycol diglycidyl ether -- Butanediol

diglycidyl ether etc. can also use alkyl or aryl glycidyl alcohol, cyclic ester (for example, beta propiolactone etc.), and vinyl compounds (for example, styrene, vinyl ether, etc.).

[0020] As long as it is the aromatic compound which has a hydroxyl group as [(B) Condensate of phenols, basic nitrogen content compound, and aldehydes] phenols, it may not be limited but a low-molecular-weight object or a high molecular weight object is sufficient. For example, a phenol, the phenol which the C1-20 alkyl group (preferably C1-10 alkyl group) permuted for example, cresol, such as cresol, such as p- and m-cresol, and 3,5-xyleneol, -- Ethylphenol, a propyl phenol, butylphenol, t-butylphenol, Octyl phenol, nonyl phenol, a dodecyl phenol, etc., a cyano phenol and an aryl phenol (for example, phenylphenol --) Biphenol, such as benzylphenol and a cumyl phenol for example, (biphenol etc. and bisphenols) (for example, bisphenol A --) Polyhydric phenols, such as Bisphenol F and Bisphenol S For example, (resorcinol, a catechol, etc. and aminophenols) for example, (an aminophenol etc. and naphthols) (for example, the alpha-naphthol --) novolak resin (for example, phenol novolak resin --), such as beta-naphthol cresol novolak resin, phenol phenylene aralkyl resin, phenol biphenyl aralkyl resin, phenol diphenyl ether aralkyl resin, naphthol phenylene aralkyl resin, etc. -- etc. -- it can illustrate. Moreover, the denaturation phenols which alkylene oxide (for example, ethylene oxide, propylene oxide, etc.) added to the phenolic hydroxyl group are also contained in phenols. A phenol or an alkyl (one to C4 alkyl) phenol has especially a desirable phenol among these phenols. These phenols are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0021] As a basic nitrogen content compound, triazine, amines, amino acid, ureas, imidazolone, an amidine derivative, pyrroles, pyrimidines, hydrazines, pyrazoles, triazoles, an amide system compound, an urethane system compound, an imide system compound, etc. can be illustrated. An annular basicity nitrogen content compound, especially triazine (amino triazine, [cyanuric acid (ISO) or its derivative], etc.) are desirable among these basic nitrogen content compounds.

[0022] As amino triazine, the 1,3,5-triazine which has an amino group is usually used. for example, a melamines [melamine and a permutation melamine (C1-4 alkyl melamines, such as 2-methyl melamine, --)], melamine condensates (MERAMU, MEREMU, melon, etc.), such as a guanyl melamine, guanamine [guanamine; -- C1-4 alkyl guanamine [, such as methyl guanamine,]; -- acyl guanamine [, such as acetoguanamine,]; -- benzoguanamine -- Alicyclic guanamines, such as aromatic series guanamine; cyclohexane guanamines, such as phenyl acetoguanamine and phtalo guanamine; SAKUSHINOJI guanamine, aliphatic series guanamine [, such as AJIBOJI guanamine,]; -- CTU guanamine (2, 4, 8, 10-tetraoxaspiro (5.5) undecane -3, 9-screw (2-ethyl guanamine)); --], such as acryloguanamine, is contained. Amino triazine may be derivatives, such as methylol objects (a mono-methylol melamine, a dimethylol melamine, trimethylolmelamine, a tetra-methylol melamine, a PENTA methylol melamine, a hexa methylol melamine, dimethylol benzoguanamine, or these condensates) and alkoxy methyl objects (a methylation methylol melamine, an ethylation methylol melamine, butyl-ized methylol melamine, etc.).

[0023] (ISO) as cyanuric acid or its derivative -- C1-4 alkyl SHIANU rate [, such as a cyanuric acid; methyl SHIANU rate and an ethyl SHIANU rate,]; -- C1-4 alkyl isocyanurate; allyl compound isocyanurate;2-hydroxyethyl isocyanurate;2-carboxyl ethyl isocyanurate; chlorinated isocyanuric acid, such as acyl SHIANU rate; cyanuric chloride; isocyanuric acid; methyl isocyanurate, such as an acetyl SHIANU rate, and ethyl isocyanurate, etc. can be illustrated.

[0024] As for a basic nitrogen content compound, it is desirable to have an amino group, and especially its amino triazine is desirable. Among said amino triazine, melamines and guanamines (guanamine, acetoguanamine, benzoguanamine, etc.) are used and especially a melamine is usually desirable. If amino triazine is used as a copolycondensation component, while being able to obtain a copolycondensation object easily, generating of the formaldehyde from polyacetal system resin can be controlled remarkably.

[0025] phenols and a basic nitrogen content compound -- comparatively (mole ratio) -- the former / latter = 1 / 0.01 - 1/7 -- desirable -- 1 / 0.04 - 1/3 -- it is about 1 / 0.1 to 1/1 still more preferably.

[0026] As aldehydes, aliphatic series aldehydes (formaldehyde, an acetaldehyde, propionaldehyde, etc.), aromatic aldehyde (a benzaldehyde, a hydroxy benzaldehyde, phenylacetaldehyde, etc.),

formaldehyde condensation products (a trioxane, paraformaldehyde, etc.), etc. can be illustrated. An aliphatic series aldehyde, especially formaldehyde are desirable among these aldehydes. These aldehydes are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. [0027] (B) A component is obtained from the reaction of said phenols, said basic nitrogen content compound, and said aldehydes. (B) Although a component may be phenol resin (denaturation phenol resin may be called hereafter) which denaturalized with the basic nitrogen content compound, and it may be a resol mold or you may be a novolak mold, the viewpoint of compatibility with the (A) component to a novolak mold is desirable. As denaturation phenol resin of a novolak mold, high orthochromatic novolak mold resin (for example, orthochromatic / Para ratio are one or more resin) with much methylene association about orthochromatic etc. can be illustrated to random phenol novolak mold resin with the random location of methylene association, and a phenolic hydroxyl group to a phenolic hydroxyl group, for example. Monomer loess resin and dimer loess resin with which residual phenols were reduced among these novolak mold denaturation phenol resin are desirable. Moreover, as for the (B) component, it is desirable that neither unreacted formaldehyde nor a methylol radical is included substantially.

[0028] The condensation reaction of phenols, a basic nitrogen content compound, and aldehydes is usually performed under the existence of at least a kind chosen from the basic catalyst and the acid catalyst, or nonexistence. as a basic catalyst -- amines (monomethylamine, ethylamine, and ethanolamine --) Aliphatic series primary amine, such as propanolamine; Dimethylamine, diethylamine, Aliphatic series secondary amine, such as diethanolamine; A trimethylamine, triethylamine, Aliphatic series tertiary amine, such as triethanolamine; A hexamethylenetetramine etc., A metal hydroxide (alkali, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and a barium hydroxide, or hydroxide of alkaline earth metal), Metallic oxides (alkali, such as sodium oxide, an oxidization potassium, and barium oxide, or oxide of alkaline earth metal), carbonic acid metal salts (carbonic acid alkali-metal salts, such as a sodium carbonate and potassium carbonate etc.), ammonia(water), etc. can be illustrated. As an acid catalyst, inorganic acids (a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a sulfonic acid, phosphoric acid, etc.), an organic acid, Lewis acid (alicyclic carboxylic acids [such as an aliphatic series dicarboxylic acid; naphthenic acid], such as aliphatic-carboxylic-acid; oxalic acid, such as a formic acid and an acetic acid, a malonic acid, and a succinic acid; organic sulfonic acids, such as p-toluenesulfonic acid and methansulfonic acid etc.), divalent metal salts (zinc acetate etc.), etc. can be illustrated. Amines (for example, triethylamine), ammonia(water), aliphatic series dicarboxylic acid (for example, oxalic acid), etc. have especially desirable amines and ammonia(water) among these catalysts.

[0029] As a basic nitrogen content compound, when manufacturing novolak mold denaturation phenol resin, it is desirable to make it react under basicity (weak base nature) or an acid condition, especially weak base nature conditions (for example, about seven to ten pH).

[0030] the total amount of phenols and a basic nitrogen content compound, and aldehydes -- comparatively (mole ratio) -- the former / latter = 1 / 0.2 - 1/1.2 -- desirable -- 1 / 0.4 - 1/1 - - it is about 1 / 0.4 to 1/0.9 preferably.

[0031] (B) especially the number average molecular weight of a component is restricted -- not having -- 300-50000 -- desirable -- 300-10000 -- it can choose from about 300 to 8000 range still more preferably. [for example,] Moreover, the denaturation object with which the phenolic hydroxyl group was glycidyl-ether-ized, or the alkylene oxide (Pori) adduct which alkylene oxide (for example, ethylene oxide, propylene oxide, etc.) added is also contained in the (B) component.

[0032] In preparation of these (B) components, JP,8-253557,A, JP,10-279657,A, JP,2000-351822,A, DIC Technical Review No.3 / 1997, 47, etc. pages can be referred to. moreover, the (B) component -- a trade name -- it can obtain as "a FENO light (for example, [FENO light 7050 series (kA-7051, KA-7052, and KA-7052-L, KA-7054, KA-7055-L, etc.), FENO light 7750 series (kA-7751, KA-7752, KA-7754, KA-7755 grade), etc.] etc.)" and [Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make]. (B) A component is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0033] (B) the rate of a component -- the (A) component 100 weight section -- receiving -- the 0.01 - 300 weight section -- desirable -- the 0.05 - 200 weight section -- it is 0.1 - 100 weight section (especially 0.1 - 50 weight section) extent still more preferably. (B) the rate of a

component -- basic nitrogen content compound conversion -- it is -- the (A) component 100 weight section -- receiving -- the 0.001 - 100 weight section -- desirable -- 0.01 - 50 weight section -- it is 0.05 - 30 weight section extent still more preferably.

[0034] Additives, such as an antioxidant, a heat-resistant stabilizer, a processing stabilizer, a weathering (light) stabilizer, and a coloring agent, may also be included in the resin constituent of [additive] this invention. These additives are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0035] (Antioxidant) For example, a phenol system, an amine system, the Lynn system, a sulfur system, a hydroquinone system, a quinoline system antioxidant, etc. are contained in an antioxidant.

[0036] As a phenolic antioxidant, hindered phenols For example, 2,2'-methylene bis (4-methyl-6-t-butylphenol), 4,4'-methylenebis (2, 6-Gee t-butylphenol) 2,6-di-t-butyl-p-cresol, 1, 3, 5-trimethyl -2, 4, 6-tris (3, 5-Gee t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, A 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-Gee t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-Gee t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], n-octadecyl-3-(4' and 5'-Gee t-buthylphenyl) propionate, Stearyl-2-(3, 5-Gee t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, 2-t-butyl-6-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenyl acrylate, 4,4'-thiobis (3-methyl-6-t-butylphenol), etc. are mentioned.

[0037] As an amine system antioxidant, it is hindered amine, for example, 4-methoxy. - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-benzoyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, A screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) OGISA rate, A screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) horse mackerel peat, Screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) terephthalate, 1, 2-bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyloxy) ethane, Phenyl-1-naphthylamine, phenyl-2-naphthylamine, N, and N'-diphenyl -1, 4-phenylenediamine, N-phenyl-N'-cyclohexyl -1, 4-phenylenediamine, etc. are mentioned.

[0038] As a Lynn system anti-oxidant, for example, tri-isodecyl phosphite, triphenyl phosphite, diphenyl isodecyl phosphite, 2,2-methylene bis(4,6-di-t-butylphenyl)octyl phosphite, tris (2, 4-Gee t-buthylphenyl) phosphite, tris (2-t-buthylphenyl) phosphite, bis(2-t-buthylphenyl) phenyl phosphite and tris [2-(1 and 1-dimethyl propyl)-phenyl] phosphite, tris (2-t-butyl-4-phenyl phenyl) phosphite, etc. are mentioned.

[0039] As a hydroquinone system anti-oxidant, 2,5-di-t-butylhydroquinone etc. is mentioned and it is 6-ethoxy as a quinoline system anti-oxidant, for example. - It is 2, 2, and 4-trimethyl. -A 1 and 2-dihydroquinoline etc. is mentioned and dilauryl thiodipropionate etc. is mentioned as a sulfur system anti-oxidant, for example.

[0040] These antioxidants are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. it was chosen from hindered phenols and hindered amine among these antioxidants -- at least -- a kind -- especially -- hindered phenols [-- for example A C2-10 alkylene diol-screw [(JI branching C3-6 alkyl hydroxyphenyl) propionate], JI or a TORIOKISHI C2-4 alkylene diol-screw [(JI branching C3-6 alkyl hydroxyphenyl) propionate], C -- triol-screw [(JI branching C3-6 alkyl hydroxyphenyl) propionate] C4-8 alkylene tetra-all tetrakis [(JI branching C3-6 alkyl hydroxyphenyl) propionate]] etc. is desirable three to 8 alkylene.

[0041] the rate of an antioxidant -- the polyacetal system resin 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 5 weight section -- desirable -- the 0.05 - 2.5 weight section -- it can choose from the range of 0.1 - 1 weight section extent still more preferably.

[0042] (Heat-resistant stabilizer) (a) basicity nitrogen content compound, (b) organic carboxylic-acid metal salt, (c) alkali or an alkaline-earth-metal compound, the (d) hydrotalcite, the (e) zeolite, etc. are contained in a heat-resistant stabilizer.

[0043] (a) A low molecular weight compound and a high molecular compound (nitrogen content resin) are contained in a basic nitrogen content compound basicity nitrogen content compound.

[0044] as a low molecular weight compound -- for example, fatty amines (monoethanolamine --) aromatic amine (ortho toluidine and para toluidine --), such as diethanolamine Aromatic series secondary amine or tertiary amine, such as p-phenylene diamine, an amide compound (multiple-valued carboxylic amide, such as a chestnut amide and isophthalic acid diamide, --) hydrazines,

such as p-amino benzamide, or the derivative (a hydrazine --) of those Amino triazine [guanamines, such as hydrazides, such as a hydrazone and multiple-valued carboxylic-acid hydrazide, Acetoguanamine, benzoguanamine, SAKUSHINO guanamine, AJIPO guanamine, Guanamines or those derivatives, such as phtalo guanamine and CTU-guanamine, A melamine or derivative] (melamine; melamine condensates, such as MERAMU, MEREMU, and a melon etc.), a uracil or its derivative, cytosines (a uracil, uridine, etc.), or the derivative (a cytosine --) of those Guanidine, such as a cytidine, or the derivative (un-annular guanidine, such as guanidine and cyanoguanidine; annular guanidine, such as a creatinine etc.) of those, A urea or its derivative [biuret, BIUREA, an ethylene urea, an acetylene urea, The condensation product of iso butylidene diurea, clo dust DIN diurea, a urea, and formaldehyde, hydantoin and a permutation hydantoin derivative (1-methyl hydantoin --) Monochrome or JI C1-4 alkylation object;5-phenylhydantoin, such as 5-propyl hydantoin and 5,5-dimethylhydantoin, Alkyl aryl substitution products, such as aryl substitution product;5-methyl-5-phenylhydantoin, such as 5 and 5-diphenylhydantoin, etc., allantoin and a permutation allantoin derivative (for example, monochrome, JI, or a Tori C1-4 alkylation object --) The metal salt of allantoin, such as an aryl substitution product, (salt with periodic-table 3B group metals, such as allantoin dihydroxy aluminum, etc.),], such as resultants (allantoin formaldehyde adduct etc.) of allantoin and an aldehyde compound, a compound of allantoin and an imidazole compound, and organic-acid salts (allantoin sodium-dl pyrrolidone carboxylate etc.), etc. can be illustrated.

[0045] the amino resin (guanamine resin --) generated by the reaction with formaldehyde as nitrogen content resin, for example Condensation resin, such as melamine resin and guanidine resin; Benzoguanamine-melamine resin, aromatic amine-formaldehyde resins (aniline resin etc.), such as copolycondensation resin, such as aromatic series polyamine-melamine resin, and polyamide resin [-- for example Nylon 3 (Pori beta-alanine), Nylon 46, nylon 6, Nylon 66, Nylon 11, Nylon 12, nylon MXD6, Nylon 610, nylon 6-11, Nylon 612, independent or the copolymerization polyamide of nylon 6-66-610 grade; a methylol radical and an alkoxy methyl group The copolymer of] and polyester amide, such as a permutation polyamide which it has, polyamidoimide, polyurethane, polyacrylamide, Pori (N-vinyl carboxylic amide), N-vinyl carboxylic amide, and other vinyl monomers etc. can be illustrated.

[0046] These basic nitrogen content compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. the guanamines (AJIPO guanamine --) among these basic nitrogen content compounds Melamines, such as CTU-guanamine, or derivative [especially a melamine, or a melamine condensate (MERAMU)], such as MEREMU, a guanidine derivative (cyanoguanidine, creatinine, etc.), The condensation product of urea derivative [BIUREA, a urea, and formaldehyde, allantoin, Metal salt [of allantoin] (allantoin dihydroxy aluminum etc.)] and nitrogen content resin [amino resin (amino resin, such as melamine resin and melamine-formaldehyde resin; bridge formation amino resin, such as bridge formation melamine resin etc.), polyamide resin], etc. are desirable.

[0047] (b) As an organic carboxylic-acid metal salt organic carboxylic-acid metal salt, the salt of an organic carboxylic acid and metals (alkali metal, such as Na and K; transition metals, such as alkaline-earth-metal;Zn, such as Mg and calcium, etc.) is mentioned.

[0048] Saturation or partial saturation aliphatic carboxylic acid, the polymer of partial saturation aliphatic carboxylic acid, etc. are contained in an organic carboxylic acid. Moreover, these aliphatic carboxylic acid may have hydroxyl.

[0049] as saturation aliphatic carboxylic acid -- saturation C1-34 monocarboxylic acid (an acetic acid --) A propionic acid, butanoic acid, an isobutyric acid, a valeric acid, an isovaleric acid, a pivalic acid, a caproic acid, A caprylic acid, a capric acid, a lauric acid, a myristic acid, pentadecyl acid, A palmitic acid, stearin acid, arachin acid, behenic acid, a montanoic acid, etc., saturation C2-30 dicarboxylic acid (oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, and a glutaric acid --) An adipic acid, a pimelic acid, cork acid, an azelaic acid, a sebacic acid, dodecane diacid, tetradecanedioic acid, TAPUSHIA acids, these oxy acid (a glycolic acid, a lactic acid, a glyceric acid, hydroxybutyric acid, a citric acid, 12-hydroxy stearin acid, etc.), etc. can be illustrated.

[0050] As partial saturation aliphatic carboxylic acid, partial saturation C3-34 monocarboxylic-acid [(meta) acrylic-acid, crotonic-acid, isocrotonic acid, myristoleic-acid, palmitoleic acid, oleic

acid, linolic acid, linolenic-acid, arachidonic-acid, erucic-acid, etc. partial saturation] C4-30 dicarboxylic acid (a maleic acid, a fumaric acid, decene diacid, dodecen diacid, etc.), these oxy acid (PUROPI all acid etc.), etc. can be illustrated.

[0051] As a polymer of partial saturation aliphatic carboxylic acid, polymerization nature unsaturated-carboxylic-acid [α , β -ethylene nature unsaturated carboxylic acid, for example, polymerization nature partial saturation monocarboxylic acid, such as an acrylic acid (meta), and a polymerization nature partial saturation multiple-valued carboxylic acid (an itaconic acid --) The copolymer of], such as an acid anhydride or monoester of said multiple-valued carboxylic acids, such as a maleic acid and a fumaric acid, (mono-C1-10 alkyl ester, such as maleic-acid monoethyl etc.), and olefins (two to α -C 10 olefins, such as ethylene and a propylene etc.) etc. is mentioned.

[0052] These organic carboxylic-acid metal salts are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. Alkaline earth metal organic carboxylate (calcium acetate, calcium citrate, magnesium stearate, 12-hydroxy calcium stearate, etc.), ionomer resin (resin by which a part of carboxyl group [at least] contained in the copolymer of said polymerization nature partial saturation multiple-valued carboxylic acid and olefin is neutralized with the ion of said metal), etc. are desirable among these organic carboxylic-acid metal salts. Said ionomer resin is marketed as A-CACLYN (Allied-Signal, Inc. make), Hy Milan (the Mitsui DEYUPON poly chemical company make), Surlyn (Du Pont make), etc., for example.

[0053] (c) Metallic oxides (CaO , MgO , etc.), a metal hydroxide [calcium (OH)_2 and Mg(OH)_2 grade], a metal inorganic-acid salt [a metal carbonate (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 grade), metal borates ($\text{calcium}_3(\text{PO}_4)_2$ etc.), metallic phosphate ($\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ etc.), etc.], etc. are contained in alkali, alkaline-earth-metal compound alkali, or an alkaline-earth-metal compound. These metallic compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. A metallic oxide and a metal hydroxide especially an alkaline-earth-metal oxide, and an alkaline-earth-metal hydroxide are desirable among these metallic compounds.

[0054] (d) As a hydrotalcite hydrotalcite, the hydrotalcites, for example, the hydrotalcite compound expressed with the following formula, indicated by JP,60-1241,A, JP,9-59475,A, etc. can be used.

[0055] M^{2+} shows divalent metal ion, such as Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , and Co^{2+} , among a [$\text{M}^{2+}_1 - \text{xM}^{3+}_2 + \text{x(OH)}_2$] x +[$\text{An} - \text{x/n-mH}_2\text{O}$] x -[type, and M^{3+} shows trivalent metal ion, such as aluminum $^{3+}$, Fe^{3+} , and Cr^{3+} . An^- shows n-valent (especially divalent [univalent or divalent]) anions, such as CO_3^{2-} , OH^- , HPO_4^{2-} , and SO_4^{2-} . It is] whose x is $0 < \text{x} < 0.5$ and whose m is $0 \leq \text{m} < 1$.

A hydrotalcite is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. In addition, the hydrotalcite is available from Consonance Chemical industry as "DHA-4A", "DHA-4A-2", a "ARUKA mizer", etc.

[0056] (e) Especially as a zeolite zeolite, although not restricted, zeolites other than H mold, for example, the zeolite indicated by JP,7-62142,A, [the zeolites (A mold, an X type, Y mold, an L type and a ZSM mold zeolite, a mordenite mold zeolite; natural zeolite, such as chavazite, mordenite, and faujasite etc.) whose smallest unit cels are the crystalline aluminosilicates of alkali and/or alkaline earth metal] can be used.

[0057] A zeolite is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. The X type zeolite as ["ZEORAMU A-3", "ZEORAMU A-4", "ZEORAMU A-5", etc.] and of "ZEORAMU F-9" and Y mold zeolite is [A mold zeolite] in addition, available from TOSOH CORP. as "HSZ-320NAA" etc.

[0058] A heat-resistant stabilizer is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. the heat-resistant stabilizer was chosen from the aforementioned (a) component and the - (e) component (aforementioned [b]) -- if it uses combining a kind at least, it is little and heat-resistant stability can also be given.

[0059] the rate of a heat-resistant stabilizer -- for example, the polyacetal system resin 100 weight section -- receiving -- 0.001 - 10 weight section -- desirable -- 0.001 - 5 weight section -- it can choose from the range of 0.01 - 2 weight section extent still more preferably. (a) a component -- [-- (-- b --) - (-- e --) --] -- a component -- combining -- using -- a case -- both -- a rate -- (-- a --) -- / -- [-- (-- b --) - (-- e --) --] -- = -- 90 -- / -- ten -

ten -- /-- 90 -- it is about 70 / 30 to 30/70 preferably.

[0060] (Processing stabilizer) As a processing stabilizer, (a) long chain fatty acid or its derivative, (b) polyoxy alkylene glycol, (c) silicone system compound, and (d) waxes are mentioned. it was chosen from **** -- a kind is mentioned at least.

[0061] (a) Long chain fatty acid or its derivative long chain fatty acid may be saturated fatty acid, and may be unsaturated fatty acid. Moreover, some hydrogen atoms can use what was permuted by substituents, such as hydroxyl. As such long chain fatty acid, a with a carbon numbers of ten or more univalent or divalent fatty acid, For example, the saturated fatty acid [capric acid of with a carbon numbers of ten or more monovalence, a lauric acid, A myristic acid, pentadecyl acid, a palmitic acid, stearin acid, arachin acid,], such as ten to C34 saturated fatty acid (preferably ten to C26 saturated fatty acid), such as behenic acid and a montanoic acid, The unsaturated fatty acid [oleic acid of with a carbon numbers of ten or more monovalence, linolic acid, a linolenic acid,], such as ten to C34 unsaturated fatty acid (preferably ten to C26 saturated fatty acid), such as an arachidonic acid and an erucic acid, The fatty-acid (dibasicity fatty acid) [sebacic acid of with a carbon numbers of ten or more bivalence, dodecane diacid,], such as ten to C30 unsaturated fatty acid (preferably ten to C20 unsaturated fatty acid of bivalence) of bivalence, such as ten to C30 saturated fatty acid (preferably ten to C20 saturated fatty acid of bivalence) of bivalence, such as tetradecanedioic acid and a TAPUSHIA acid, decene diacid, and dodecen diacid, can be illustrated. The fatty acids (for example, ten to hydroxy saturation C26 fatty acids, such as 12-hydroxy stearin acid etc.) which have one or more hydroxyls in intramolecular are also contained in said fatty acid. These fatty acids are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0062] Fatty acid ester, a fatty-acid amide, etc. are contained in the derivative of long chain fatty acid. As long-chain-fatty-acid ester, especially the structure is not restricted, but both the shape of a straight chain and the letter fatty acid ester of branching can be used, and the ester (ester which has one or more ester bonds, such as monoester, diester, and triester) of long chain fatty acid and alcohol is mentioned. The alcohol which constitutes long-chain-fatty-acid ester has desirable polyhydric alcohol, although especially the class is not restricted. as polyhydric alcohol -- a carbon number -- two to about eight -- desirable -- about two to six polyhydric alcohol, or its polymer, for example, alkylene glycol [-- for example Diols, such as], such as two to C8 alkylene glycol (preferably two to C6 alkylene glycol), such as ethylene glycol, a diethylene glycol, and propylene glycol Triol, such as a glycerol, trimethylol propane, or these derivatives Tetra-oar, such as pentaerythritol, sorbitan, or these derivatives And independent or copolymers of these polyhydric alcohol (for example, independent or the copolymer of polyoxy alkylene glycol, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol, polyglycerin, etc.) etc. can be illustrated. The average degree of polymerization of said polyalkylene glycol is two to 400 (for example, 2-300) extent, its 16 or more (20 to about [for example,] 200) average degree of polymerization is [two (for example, 2-500) or more] preferably desirable, and such a polyalkylene glycol is suitably used as ester with a with a carbon numbers of 12 or more fatty acid. The average degree of polymerization of desirable polyhydric alcohol is two or more polyalkylene glycols. These polyhydric alcohol is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0063] As an example of such fatty acid ester, ethylene glycol distearic acid ester, Glycerol monostearin acid ester, glycerol tripalmitin acid ester, Polyglycerin tristearin acid ester, trimethylol propane mono-palmitic-acid ester, Pentaerythritol mono-undecylic acid ester, sorbitan monostearin acid ester, The mono-laurate of polyalkylene glycols (a polyethylene glycol, polypropylene glycol, etc.), Monopalmitate, monostearate, a JIRAU rate, dipalmitate, distearate, dibehenate, JIMONTANETO, diolate, a JIRINO rate, etc. are mentioned. These fatty acid ester is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0064] As a fatty-acid amide, the acid amides (the monoamide, bis-amide, etc.) of said long chain fatty acid (long chain fatty acid of monovalence or bivalence) and amines, such as monoamine, diamine, and polyamine, can be used. As monoamide, the 2nd class acid amide of saturation, such as the 1st class acid amide of unsaturated fatty acid, such as the 1st class acid amide of saturated fatty acid, such as a capric-acid amide, a lauric-acid amide, a myristic-acid amide, a

palmitic-acid amide, octadecanamide, an arachin acid amide, and a behenic acid amide, and oleic amide, stearyl octadecanamide, and stearyl oleic amide, and/or unsaturated fatty acid, and monoamine etc. can be illustrated, for example. A bis-amide is desirable among these fatty-acid amides. The bis-amide of C1-6 alkylene diamine (especially C1-2 alkylene diamine) and said fatty acid etc. is contained in a bis-amide. As the example An ethylenediamine-distearic acid amide (ethylene-bis-stearyl amide), A hexamethylenediamine-distearic acid amide, an ethylenediamine-JIOREIN acid amide, Ethylene diamin-dierucic acid amide etc. is mentioned and the bis-amide which has the structure which an acyl group which is further different to the amine part of alkylene diamines, such as ethylenediamine-(octadecanamide) oleic amide, combined can be used. As for the fatty acid which constitutes an acid amide, in said acid amide, it is desirable that it is saturated fatty acid. These fatty-acid amides are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0065] (b) The homopolymer of alkylene glycol [for example, C2-6 alkylene glycol (preferably two to C4 alkylene glycol), such as ethylene glycol, propylene glycol, and tetramethylene glycol, etc.], copolymers, those derivatives, etc. are contained in polyoxy-alkylene-glycol polyoxy alkylene glycol. As an example, poly C 2-6 oxy-alkylene glycol (preferably poly C 2-4 oxy-alkylene glycol), such as a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and a polytetramethylene glycol, polyoxyethylene-polyoxypropylene copolymers (random or block copolymer), polyoxyethylene polyoxypropylene glyceryl ether, the polyoxyethylene polyoxypropylene monobutyl ether, etc. are mentioned.

[0066] These polyoxy alkylene glycol is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. The polymer which has an oxyethylene unit among these polyoxy alkylene glycol, for example, a polyethylene glycol, polyoxyethylene polyoxypropylene copolymers, those derivatives, etc. are desirable. moreover, the number average molecular weight of said polyoxy alkylene glycol -- 1×10^3 to 1×10^6 (for example, 1×10^3 to 5×10^5) -- it is 2×10^3 to 1×10^5 (for example, 2×10^3 to 5×10^4) extent preferably.

[0067] (c) The ORGANO (Pori) siloxane etc. is contained in a silicone system compound silicone system compound. (Pori) As an ORGANO siloxane, MONOO luganot siloxanes, such as dialkyl siloxanes (for example, dimethylsiloxane etc.), alkyl aryl siloxanes (for example, phenylmethyl siloxane etc.), and diaryl siloxanes (for example, diphenyl siloxane etc.), these homopolymers (for example, poly dimethylsiloxane, a polyphenyl methyl siloxane, etc.), or a copolymer can be illustrated. Moreover, the denaturation (Pori) ORGANO siloxane (for example, denaturation silicone) which has substituents, such as an epoxy group, hydroxyl, a carboxyl group, an amino group, and a ether group, in a molecule end or a principal chain is contained in the ORGANO (Pori) siloxane. These silicone system compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0068] (d) A polyolefine system wax etc. is contained in wax waxes. As a polyolefine system wax, olefine copolymer waxes, such as poly C 2-4 olefin system waxes, such as polyethylene wax and a polypropylene wax, and an ethylene copolymer wax, can be illustrated, and such partial oxidation objects or mixture etc. are contained. an olefine copolymer -- for example, an olefin (ethylene and a propylene --) 1-butene, 2-butene, isobutene, a 3-methyl-1-butene, a 4-methyl-1-butene, A 2-methyl-2-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, A 2 and 3-dimethyl-2-butene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, Copolymers, such as alpha olefins, such as 1-decene and 1-dodecen, and these olefins and a copolymerizable monomer, For example, unsaturated carboxylic acid or its acid anhydride [a maleic anhydride, an acrylic acid (meta), etc.], An acrylic ester [(meta) methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), (Meta) (Meta) A copolymer with polymerization nature monomers, such as], such as acrylic-acid (meta) C1-10 alkyl (preferably one to C4 alkyl) ester, such as acrylic-acid propyl, butyl acrylate (meta), and 2-ethylhexyl acrylate (meta), etc. is mentioned. Moreover, a random copolymer, a block copolymer, or a graft copolymer is contained in these copolymers. An olefine copolymer wax is usually a copolymer with a kind of monomer chosen from ethylene, and other olefins and polymerization nature monomers at least.

[0069] These waxes are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. Polyethylene wax is desirable among these waxes. the number average molecular weight of waxes -- 100-20000 -- desirable -- 500-15000 -- it is 1000 to about 12000 still more

preferably.

[0070] A processing stabilizer is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. the rate of a processing stabilizer -- the polyacetal resin 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 10 weight section -- desirable -- 0.03 - 5 weight section (for example, 0.05 - 3 weight section) extent -- it is 0.05 - 2 weight section extent especially.

[0071] (Weathering (light) stabilizer) As a weathering (light) stabilizer, (a) benzotriazol system compound, (b) benzophenone system compound, (c) aromatic series benzoate system compound, (d) cyanoacrylate system compound, (e) oxalic acid anilide system compound, (f) hindered amine system compound, etc. are mentioned.

[0072] (a) As a benzotriazol system compound benzotriazol system compound 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy - 3' and 5'-Gee t-buthylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy - 3' and 5'-Gee t-amyl phenyl) benzotriazol, 2- The benzotriazols which have hydroxyls, such as benzotriazol, and an alkyl (one to C6 alkyl) radical permutation aryl group; (2'-hydroxy - 3' and 5'-Gee isoamyl phenyl) 2-[2'-hydroxy - 3' and 5'-screw alpha -- The benzotriazols which have hydroxyls, such as alpha-dimethylbenzyl phenyl] benzotriazol, and an aralkyl (or aryl) radical permutation aryl group; Hydroxyls, such as 2-(2'-hydroxy-4'-octoxy phenyl) benzotriazol And the benzotriazols which have an alkoxy (C1-12 alkoxy) radical permutation aryl group are mentioned. These benzotriazol compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. They are the benzotriazols which have hydroxyl and a C3-6 alkyl-group permutation C6-10 aryl (especially phenyl) radical among these benzotriazol system compounds, and the benzotriazols which have hydroxyl and a C6-10 aryl-C1-6 alkyl (especially one to phenyl-C4 alkyl) radical permutation aryl group in a list.

[0073] (b) As a benzophenone system compound benzophenone system compound Two or more hydroxyls The benzophenones (hydroxyl and hydroxyl permutation aryl, or aralkyl radicals, such as 2 and 4-dihydroxy benzophenone) which it has [, such as JI thru/or a tetrapod hydroxy benzophenone; 2-hydroxy-4-oxy-benzyl benzophenone,] ;, such as benzophenones which it has, -- the benzophenones (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone --) which have hydroxyl and an alkoxy (C1-16 alkoxy) radical 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, a 2-hydroxy-4-dodecyloxy benzophenone, 2 and 2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2, and 2'-dihydroxy -4, a 4'-dimethoxy benzophenone, a 2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfo benzophenone, etc. -- etc. -- it is mentioned. These benzophenone compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. The benzophenones which have a hydroxyl permutation C6-10 aryl (or one to C6-10 aryl-C4 alkyl) radical with hydroxyl among these benzophenone system compounds, and the benzophenones which have hydroxyl permutation phenyl-C1-2 alkyl group with hydroxyl especially are desirable.

[0074] (c) As an aromatic series benzoate system compound aromatic series benzoate system compound, alkyl aryl SARISHI rates, such as a p-t-buthylphenyl SARISHI rate and p-octyl phenyl SARISHI rate, are mentioned. An aromatic series benzoate compound is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0075] (d) As a cyanoacrylate system compound cyanoacrylate system compound, it is 2-ethylhexyl-2-cyano. - It is 3 and 3-diphenyl acrylate and ethyl-2-cyano. - Cyano group content diaryl acrylate, such as 3 and 3-diphenyl acrylate, is mentioned. A cyanoacrylate system compound is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0076] (e) The oxalic acid diamides which have the aryl group which may be permuted on nitrogen atoms, such as N-(2-ethyl phenyl)-N'-(2-ethoxy-5-t-buthylphenyl) oxalic acid diamide and N-(2-ethyl phenyl)-N'-(2-ethoxy-phenyl) oxalic acid diamide, as an oxalic acid anilide system compound oxalic acid anilide system compound are mentioned. An oxalic acid anilide compound is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0077] (f) As a hindered amine system compound hindered amine system compound The piperidine derivative which has a steric hindrance nature machine, for example, ester group content piperidine derivative [4-acetoxy, - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-stearoyl oxy-- 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-acryloyloxy - 2, 2, 6, Aliphatic series acyloxy piperidines (C2-20 aliphatic-series acyloxy-tetramethylpiperidine etc.), such as 6-tetramethylpiperidine; 4-benzoyloxy - Aromatic series acyloxy piperidines, such as 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine ; A

bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) OGIZA rate, (C7-11 aromatic-series acyloxy-tetramethylpiperidine etc.) Bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) malonate, A bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) horse mackerel peat, A bis(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) horse mackerel peat, Bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, A screw (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) aliphatic series JI [such as sebacate], tricarboxylic acid-screw, or tris piperidyl ester (C2-20 aliphatic-series dicarboxylic acid-screw piperidyl ester etc.); -- a screw (2, 2, and 6 --) 6-tetramethyl-4-piperidyl terephthalate, Tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) benzene - Aromatic series JI a tetracarboxylic acid-screw thru/or tetrakis piperidyl ester (), such as 1, 3, and 5-TORIKARUBOKISHI rate [aromatic series JI or] [tricarboxylic acid-screw] or tris piperidyl ester etc. -- etc. --] -- Ether group content piperidine derivative [4-methoxy - C1-10 alkoxy piperidines (C1-6 alkoxy-tetramethylpiperidine etc.);4-cyclohexyloxy, such as 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine - 2, 2, 6, C5-8 cycloalkyloxy-piperidines, such as 6-tetramethylpiperidine; The 4-phenoxy -2, aryloxy piperidine;4-benzyloxy, such as 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, --;1 and 2-screws (2, 2, and 6 --), such as C6-10 aryl-C1-4 alkyloxy-piperidines, such as -2, 2 and 6, and 6-tetramethylpiperidine], such as alkylene dioxy screw piperidines (C1-10 alkylene dioxy-screw piperidine etc.), such as 6-tetramethyl-4-piperidyloxy ethane, Amide group content piperidine derivative [4-(Phenylcarbamoyloxy) 2 -2, 6, Carbamoyloxy piperidines, such as 6-tetramethylpiperidine;], such as carbamoyloxy permutation alkylene dioxy-screw piperidines, such as the bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) hexamethylene -1 and 6-dicarbamate, etc. is mentioned. Moreover, the piperidine derivative polycondensation object (succinate dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine polycondensation object etc.) of the amount of giant molecules etc. is contained. These hindered amine system compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0078] An ester group content piperidine derivative especially aliphatic-carboxylic-acid piperidyl ester (preferably C2-16 aliphatic-series dicarboxylic acid-screw piperidyl ester, still more preferably C6-14 aliphatic-series dicarboxylic acid-screw tetramethyl piperidyl ester etc.), aromatic series JI, a tricarboxylic acid-screw, or tris piperidyl ester is desirable among these hindered amine system compounds.

[0079] A weathering (light) stabilizer is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. the rate of a weathering (light) stabilizer -- the polyacetal resin 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 5 weight section -- desirable -- 0.01 - 2 weight section -- it is 0.1 - 2 weight section extent still more preferably. Moreover, it is desirable that uses a kind together at least in having been chosen from weathering (light) *****, the (f) component, and other (a) - (e) components, and it is desirable to use together (a) benzotriazol system compound and (f) hindered amine system compound especially. in this case, (f) component and [(a) - (e) --] -- a component -- comparatively (weight ratio) -- the former / latter = 0 / 100 - 80/20 -- desirable -- 10 / 90 - 70/30 -- it is about 20 / 80 to 60/40 still more preferably.

[0080] (Coloring agent) Various colors or a pigment can be used as a coloring agent. The solvent color of a color is desirable and azo dye, anthraquinone dye, phthalocyanine dye, or naphthoquinon dye is mentioned. About a pigment, both an inorganic pigment and an organic pigment can be used.

[0081] As an inorganic pigment, a titanium system pigment, a zinc system pigment, carbon black (furnace black, channel black, acetylene black, KETCHIEN black, etc.), an iron system pigment, a molybdenum system pigment, a cadmium system pigment, a lead system pigment, a cobalt system pigment, an aluminum system pigment, etc. can be illustrated.

[0082] As an organic pigment, azo pigment, the Anthraquinone system pigment, phthalocyanine pigment, the Quinacridone system pigment, a perylene system pigment, a peri non system pigment, isoindole pigment, a dioxazine system pigment, or the Indanthrene system pigment can be illustrated.

[0083] A coloring agent is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. If the high coloring agent [carbon black, a titanium white (titanium oxide), and phthalocyanine pigment] of an optical shielding effect, especially carbon black are used among these coloring agents, weatherability (light) nature can be improved.

[0084] the rate of a coloring agent -- for example, the polyacetal resin 100 weight section -- receiving -- 0 - 5 weight section (for example, 0.01 - 5 weight section) -- desirable -- 0.1 - 4 weight section -- it is 0.1 - 2 weight section extent still more preferably.

[0085] (Other additives) In the polyacetal system resin constituent of this invention, if needed, it may be independent, or the additive of common use, for example, a release agent, a nucleating additive, an antistatic agent, a sliding nature amelioration agent, a shock-proof amelioration agent, a flame retarder, a surfactant, various polymers (for example, olefin system resin, polyester system resin, urethane system resin, etc.), two or more sorts of bulking agents, etc. may be combined, and you may add. Moreover, resin ([independent or the copolymer] of C1-10 alkyl (meta) acrylate, such as polymethylmethacrylate), for example, acrylic resin, excellent in weatherability (light) nature, an acrylic core shell polymer, polycarbonate resin, etc. may be added if needed.

[0086] The polyacetal system resin constituents of [manufacture approach of polyacetal system resin constituent] this invention may be powder-like mixture and melting mixture, and can be prepared by mixing with the (A) component and the (B) component by the approach of common use of other additives as occasion demands. the approach of fabricating, after mixing (1) each component, kneading with the extruder of one shaft or two shafts, extruding and preparing a pellet and (2) -- the pellet (masterbatch) with which presentations once differ is prepared, specified quantity mixing (dilution) of the pellet is carried out, shaping is presented, and the approach of acquiring the Plastic solid of a predetermined presentation etc. can be adopted. [for example,]

[0087] The resin constituents of this invention are approaches, such as the shaping approach of common use, for example, injection molding, extrusion molding, compression molding, blow molding, a vacuum forming, foaming, rotational casting, and gas injection molding, and although various Plastic solids are fabricated, they are useful.

[0088] [Plastic solid] While the polyacetal system resin Plastic solid of this invention which consisted of said polyacetal system resin constituents is included combining the (A) component and the (B) component and is excellent in weathering (light) stability, there are very few formaldehyde yields. That is, the Plastic solid which consisted of conventional polyacetal system resin containing stabilizers, such as an antioxidant, generates comparatively a lot of formaldehyde, and pollutes the others and the living environment which are corrosion, discoloration, etc., and work environment. For example, in dry type (constant temperature under a desiccation ambient atmosphere), the formaldehyde yield from the polyacetal system resin Plastic solid generally marketed is about [2-5micro / per two] g the surface area of 1cm, and is about [3-6micro / per two] g the surface area of 1cm in wet (constant temperature under a humid ambient atmosphere).

[0089] on the other hand, the polyacetal system resin Plastic solid of this invention -- dry type -- setting -- a formaldehyde yield -- below surface area 2microper two g (about [0-1.5micro] g) of a Plastic solid -- desirable -- 0-1microg -- it is about [0-0.8micro] g still more preferably, and is usually about [0.01-0.7micro] g. [of 1cm] moreover, wet -- setting -- a formaldehyde yield -- below surface area 3microper two g (about [0-2.5micro] g) of a Plastic solid -- desirable -- 0-2microg -- it is about [0-1.7micro] g still more preferably, and is usually about [0.01-1.5micro] g. [of 1cm]

[0090] The polyacetal system resin Plastic solid of this invention usually has said formaldehyde yield in dry type and wet both sides in either dry type and wet that what is necessary is just to have said formaldehyde yield.

[0091] In addition, the formaldehyde yield in dry type can be measured as follows.

[0092] After cutting a polyacetal system resin Plastic solid as occasion demands and measuring surface area, the suitable amount (for example, extent set to 2 the surface area of 10-50cm) of the Plastic solid is put into a well-closed container (capacity of 20ml), and it is left at the temperature of 80 degrees C for 24 hours. then, the inside of this well-closed container -- water -- 5ml -- pouring in -- the amount of formalin of this water solution -- JIS K -- a quantum is carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde yield per surface area of a Plastic solid (mug/cm2) is calculated.

[0093] Moreover, a wet formaldehyde yield can be measured as follows.

[0094] After cutting a polyacetal system resin Plastic solid as occasion demands and measuring surface area, the suitable amount (for example, extent set to 2 the surface area of 10-100cm) of the Plastic solid is hung and sealed on the lid of the well-closed container (capacity 1L) containing 50ml of distilled water, and it is left at the temperature of 60 degrees C in a thermostat for 3 hours. then, a room temperature -- 1 hour -- leaving it -- the amount of formalin of the water solution in a well-closed container -- JIS K -- a quantum is carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde yield per surface area of a Plastic solid (mg/cm²) is calculated.

[0095] A numerical convention of said formaldehyde yield in this invention (A) -- as long as a component and the (B) component are included -- the additive (the usual antioxidant --) of common use In the Plastic solid of the constituent containing an inorganic bulking agent, other polymers, etc. Plastic solid [not only / of the polyacetal system resin constituent containing a stabilizer, a coloring agent, etc. / not only] It is applicable also about the Plastic solids (for example, a multi-color molding object, a covering Plastic solid, etc.) with which most front faces (for example, 50 - 100%) of the Plastic solid consisted of resin.

[0096] The Plastic solid of this invention is suitably used as autoparts, the electrical and electric equipment and electronic parts (active parts, passive component, etc.), building materials and a pipe fitting, daily necessities (life) and the components for cosmetics, and medical (medicine and therapy) components, although it is usable for any applications (for example, the knob as bicycle components, a lever, etc.) from which formaldehyde serves as evil.

[0097] More specifically as autoparts, mechanism elements, such as the mounted electrical and electric equipment and electronic parts, such as electric system components, such as interior parts, such as an inner handle, a fuel trunk opener, a seat belt buckle, an assistant lap, various switches, a knob, a lever, a clip, and a speaker grille, meter, and a connector, audio equipment, and a car navigation device, components in contact with the metal represented by the carrier plate of a window regulator, door-lock actuator components, mirror components, windshield-wiper-motor system components, and components of a fuel system, can be illustrated.

[0098] the electrical and electric equipment - electronic parts (mechanism element) -- ***** -
 -- polyacetal -- a system -- resin -- a Plastic solid -- constituting -- having -- and -- a metal
 -- a contact -- a large number -- existing -- a device -- components -- or -- a member -- [-
 -- for example, -- a cassette tape recorder -- etc. -- audio equipment -- VTR (video tape recorder) -- eight -- mm -- video -- a video camera -- etc. -- video equipment -- or -- a copy machine -- facsimile -- a word processor -- a computer -- etc. -- OA (office automation) -- a device -- further -- a motor -- a spring -- etc. etc. -- driving force -- operating -- a toy -- telephone -- a computer -- etc. etc. -- being attached -- a keyboard -- etc. etc. --] -- etc. etc. -- it can illustrate . Specifically, a chassis (base), gear, a lever, a cam, a pulley, a bearing, etc. are mentioned. furthermore, the light and the magnetic media components (for example, a metal thin film mold magnetic tape cassette, a magnetic disk cartridge, an optical magnetic disk cartridge, etc.) with which at least the part consisted of polyacetal system resin Plastic solids -- it can apply to the metal tape cassette for music, a digital audio tape cassette, 8mm video tape cassette, a floppy (trademark) disk cartridge, a mini disc cartridge, etc. in more detail. As an example of light and magnetic media components, tape cassette components (the body of a tape cassette, a reel, a hub, a guide, a roller, a stopper, lid, etc.), disk cartridge components (the body (case) of a disk cartridge, a shutter, clamping plate, etc.), etc. are mentioned.

[0099] Furthermore, the polyacetal system resin Plastic solid of this invention is used suitable for extensive life relation components, makeup relation components, and medical relation components, such as an electrode holder of building materials and pipe fittings, such as lighting fitting, fittings, piping, a cock, a faucet, and toilet peripheral-device components, stationery, a lip cream and a lip stick container, a scrubber, a water purifier, a spray nozzle, a spray container, an aerosol can, a common container, and a hypodermic needle.

[0100]

[Effect of the Invention] It can control extremely the yield of polyacetal system resin and the formaldehyde from a Plastic solid to a low, and can improve circumference environments (work

environment, operating environment, etc.) greatly while it can improve thermal stability, especially the melting stability at the time of fabrication, since the polyacetal system resin constituent of this invention contains the condensate of phenols, a basic nitrogen content compound, and aldehydes. Furthermore, even if it is under a severe condition, generation of formaldehyde can be controlled, adhesion (mold deposit) of the decomposition product to metal mold, an additive, etc., and extraction of the resin decomposition product from a Plastic solid and an additive and the heat deterioration of a Plastic solid can be controlled, and the quality and the moldability of a Plastic solid can be improved.

[0101]

[Example] This invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example.

[0102] In addition, in the example and the example of a comparison, about the yield of the formaldehyde from a Plastic solid a moldability (amount of a metal mold affix), dry type, and wet, it is the following, and made and evaluated. Moreover, the polyacetal resin used in the example and the example of a comparison, denaturation phenol resin, an antioxidant, a heat-resistant stabilizer, a processing stabilizer, a weathering (light) stabilizer, and the coloring agent are as follows.

[0103] Continuous molding (1000 shots) of the Plastic solid (diameter [of 20mm] x thickness of 1mm) of a specific configuration was carried out using the injection molding machine from the pellet formed with the [moldability (amount of metal mold affix)] polyacetal system resin constituent, and extent of a metal mold affix was evaluated to five steps. In addition, there are so few metal mold affixes that a figure is small, namely, a mold deposit means few things.

[0104] After putting the resin sample of ten [formaldehyde yield from Plastic solid in dry type] test pieces (2mmx2mmx50mm) (the total surface area of about 40cm²) into the well-closed container (capacity of 20ml) and heating within a thermostat at the temperature of 80 degrees C for 24 hours, air cooling was carried out to the room temperature, and 5ml of distilled water was poured in in the syringe. the amount of formaldehyde of this water solution -- JIS K -- the quantum was carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde gas yield per surface area (mg/cm²) was computed.

[0105] After hanging and sealing the test piece (100mmx40mmx 2mm; the total surface area of 85.6cm²) which excised and obtained four sides from the [formaldehyde yield from wet Plastic solid] plate-like Plastic solid (120mmx120mmx2mm) on the lid of the bottle made from polyethylene containing 50ml of distilled water (capacity 1L) and leaving it at the temperature of 60 degrees C in a thermostat for 3 hours, it put at the room temperature for 1 hour. the amount of formalin of the water solution in the bottle made from polyethylene -- JIS K -- the quantum was carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde yield per surface area (mg/cm²) was computed.

[0106] [Polyacetal resin A]

A-1: Polyacetal resin copolymer (the melting hydrolyzing method stabilization resin, 10 melt index =9g /, minutes)

A-2: Polyacetal resin copolymer (the solution hydrolyzing method stabilization resin, 10 melt index =9g /, minutes)

In addition, the above-mentioned melt index is the value (g / 10 minutes) calculated under conditions (190 degrees C and 2169g) according to ASTM-D1238.

[0107] [Denaturation phenol resin B]

Denaturation phenol resin B-6 obtained by the examples 1-5 of the B-5:following [B-1 -] composition: Amino triazine denaturation phenol resin [the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make and FENO light KA-7054 (12 % of the weight of nitrogen contents, 132 degrees C of softening temperatures)]

B'-1: Native phenol resin obtained by the example 6 of the following composition.

[0108] [Antioxidant C]

C-1: Triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate]

C-2: Pentaerythritol tetrakis [[3-(3, 5-Gee t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] IRUGA NOx 1010 and the Ciba-Geigy make].

[0109] [The heat-resistant stabilizer D]

D-1: Melamine D-2 : it is made to react at pH8 and the temperature of 70 degrees C among a water solution using 1.2 mols of formaldehyde to one mol of melamine-formaldehyde-resin melamines, and the melamine-formaldehyde resin of a water-soluble first stage condensation product was made to generate, without making the system of reaction become cloudy. Subsequently, the system of reaction was adjusted to pH6.5, stirring, stirring was continued, melamine-formaldehyde resin was deposited, and the particulate matter of crude melamine-formaldehyde resin was obtained by desiccation. After washing this particulate matter for 30 minutes and filtering it with 60-degree C warm water, the acetone washed residue and the purification melamine-formaldehyde resin of white powder was obtained by drying this.

[0110]

D-3: MEREMU [the Nissan Chemical Industries, Ltd. make]

D-4: Nylon 6-66-610D-5 : allantoin [the Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make]

D-6: Allantoin dihydroxy aluminum [the Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make and "ALDA"]

D-7: CTU guanamine [the product made from Ajinomoto Fine Techno]

D-8: 12-hydroxy -- calcium stearate D-9:magnesium oxide D-10:ionomer [-- Made in [DEYUPON poly chemical] Mitsui and yes -- milan 1702]

D-11: calcium citrate D-12:calcium acetate D-13: -- a hydrotalcite [the product made from Consonance Chemical industry, and DHA-4]

D-14: Zeolite A-4 [the TOSOH CORP. make and ZEORAMU A-4].

[0111] [Processing stabilizer E]

E-1: Ethylene-bis-stearylamine E-2 : glycerol monostearate E-3:polyethylene-glycol monostearin acid ester (the product made from Japanese ***, Nonion S-40)

E-4: Ethylene glycol distearate.

[0112] [The weathering (light) stabilizer F]

F-1: 2-(2'-hydroxy - 3' and 5'-Gee t-amyl phenyl) benzotriazol F-2:2-hydroxy-4-oxy-benzyl benzophenone F-3:2-[2'-hydroxy-3' and 5'-bis(alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl] benzotriazol F-4 : bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate.

[0113] [Coloring agent G]

G-1: Carbon black (acetylene black)

G-2: Phthalocyanine system blue pigment G-3 : titanium oxide.

[0114] The synthetic example 1 [composition of denaturation phenol resin (B-1)]

The 42-% of the weight formaldehyde water-solution 54 weight section and the triethylamine 0.5 weight section were added in the phenol 100 weight section and the melamine 10 weight section, and the temperature up was gradually carried out to them to 100 degrees C. Furthermore, after performing a reaction at 100 degrees C for 2 hours, the temperature up was carried out over 2 hours to 180 degrees C, removing water under ordinary pressure, reduced pressure removal of the phenol unreacted next was carried out, and denaturation phenol resin (105 degrees C of softening temperatures) was obtained.

[0115] The synthetic example 2 [composition of denaturation phenol resin (B-2)]

The 42-% of the weight formaldehyde water-solution 31 weight section and the triethylamine 0.5 weight section were added in the phenol 100 weight section, and the temperature up was carried out to it to 80 degrees C. Add the melamine 20 weight section to this, and it was made to react for 1 hour, and the temperature up was carried out to 120 degrees C, removing water under ordinary pressure, and the reaction was performed for further 2 hours. Subsequently, the temperature up was carried out over 2 hours to 180 degrees C, removing water under ordinary pressure, reduced pressure removal of the phenol unreacted next was carried out, and denaturation phenol resin (135 degrees C of softening temperatures) was obtained.

[0116] The synthetic example 3 [composition of denaturation phenol resin (B-3)]

The 42-% of the weight formaldehyde water-solution 38 weight section and the triethylamine 0.5 weight section were added in the phenol 100 weight section, and it was made to react to it at 80 degrees C for 3 hours. Add the melamine 15 weight section and the benzoguanamine 15 weight section to this, and it was made to react for 2 hours, and the temperature up was carried out to 120 degrees C, removing water under ordinary pressure, and the reaction was performed for

further 2 hours. Subsequently, the temperature up was carried out over 2 hours to 180 degrees C, removing water under ordinary pressure, reduced pressure removal of the phenol unreacted next was carried out, and denaturation phenol resin (129 degrees C of softening temperatures) was obtained.

[0117] The synthetic example 4 [composition of denaturation phenol resin (B-4)]

The 42-% of the weight formaldehyde water-solution 55 weight section and the oxalic acid 0.5 weight section were added in the phenol 100 weight section and the benzoguanamine 10 weight section, and the temperature up was gradually carried out to them to 100 degrees C.

Furthermore, after performing a reaction at 100 degrees C for 5 hours, the temperature up was carried out over 2 hours to 180 degrees C, removing water under ordinary pressure, reduced pressure removal of the phenol unreacted next was carried out, and denaturation phenol resin (105 degrees C of softening temperatures) was obtained.

[0118] The synthetic example 5 [composition of denaturation phenol resin (B-5)]

The 42-% of the weight formaldehyde water-solution 13 weight section and the 25-% of the weight aqueous ammonia solution 0.3 weight section were added in the phenol phenylene aralkyl resin (mixture of dicaryon [which was prepared based on the example 4 of JP,2000-351822,A], and three nuclides) 100 weight section, and the melamine 41 weight section, and the temperature up was gradually carried out to them to 100 degrees C. Furthermore, after performing a reaction at 100 degrees C for 5 hours, the temperature up was carried out over 2 hours to 180 degrees C, removing water under ordinary pressure, reduced pressure removal of the phenol unreacted next was carried out, and denaturation phenol resin (93 degrees C of softening temperatures) was obtained.

[0119] The synthetic example 6 [composition of the native phenol resin (B'-1) used for the example of a comparison]

The 42-% of the weight formaldehyde water-solution 65 weight section and the 35-% of the weight concentrated-hydrochloric-acid 0.1 weight section were added in the phenol 100 weight section, and the temperature up was gradually carried out to it to 85 degrees C. Furthermore, after performing a reaction at 85 degrees C for 1 hour, the temperature up was carried out over 2 hours to 175 degrees C, removing water under ordinary pressure, reduced pressure removal of the phenol unreacted next was carried out, and native phenol resin was obtained.

[0120] After mixing denaturation phenol resin B, Antioxidant C, the heat-resistant stabilizer D, the processing stabilizer E, the weathering (light) stabilizer F, and a coloring agent G at a rate shown in Table 1 in the examples 1-15 and example 1 of comparison - 5 polyacetal system resin A100 weight section, melting mixing was carried out with the biaxial extruder, and the constituent of a pellet type was prepared in it. Using this pellet, the predetermined test piece was fabricated and the injection molding machine estimated the mold deposit at the time of shaping. Moreover, the formaldehyde yield from a predetermined test piece was measured. A result is shown in Table 1.

[0121] In addition, it evaluated like the above about the example which does not add denaturation phenol resin, and the example which added native phenol resin instead of denaturation phenol resin for the comparison. A result is shown in Table 2.

[0122]

[Table 1]

表 1
実施例

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ポリアリル樹脂 A (重量部)	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-2 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-2 100	A-1 100	A-1 100
変性アクリル樹脂 B (重量部)	B-1 50	B-2 0.5	B-3 5.0	B-4 1.0	B-5 1.0	B-1 0.5	B-2 0.3	B-2 0.5	B-2 0.5	B-6 0.2	B-6 0.2	B-2 0.5	B-6 0.5	B-6 0.5	B-6 0.5
酸化防止剤 C (重量部)	C-1 0.3	C-2 0.3	C-1 0.3	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.03
耐熱安定剤 D (重量部)	D-1 0.03	D-2 0.03	-	D-3 0.1	D-1 0.03	D-1 0.03	D-2 0.03	D-4 0.03	D-4 0.03	D-5 0.03	D-6 0.03	D-7 0.2	D-5 0.03	D-6 0.03	D-7 0.1
加工安定剤 E (重量部)	D-8 0.1	D-9 0.01	-	D-8 0.1	D-9 0.03	D-8 0.1	D-10 0.01	D-11 0.1	D-12 0.1	D-13 0.1	D-14 0.1	D-8 0.1	D-8 0.1	D-8 0.1	D-8 0.1
耐候(光)安定剤 F (重量部)	E-1 0.2	E-2 0.2	E-1 0.2	E-1 0.2	E-3 0.2	E-1 0.2	E-1 0.2	E-4 0.2	E-1 0.2	E-1 0.2	E-1 0.2	E-1 0.2	E-1 0.2	E-1 0.2	E-1 0.2
着色剤 G (重量部)	-	-	F-1 0.5	F-2 0.25	F-3 0.4	F-3 0.4	F-3 0.4	F-3 0.4	F-3 0.4	F-3 0.4	F-3 0.4	F-3 0.4	F-3 0.4	F-3 0.4	F-3 0.4
モルトデンプ外 (重量部)	3	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
糊化剤 H 発生量 乾式 (μg/cm ²)	0.2	0.7	1.1	1.4	0.9	0.6	0.6	0.7	0.7	0.5	0.5	0.8	0.6	0.7	0.9
糊化剤 H 発生量 湿式 (μg/cm ²)	0.4	1.3	1.8	2.2	1.3	1.1	1.0	0.9	1.0	1.0	0.9	1.5	1.2	1.5	1.3

[0123]

[Table 2]

表 2

	比較例				
	1	2	3	4	5
ポリマー樹脂 A (重量部)	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
変性ポリマー樹脂 B (重量部)	-	-	-	B'-1 0.5	B'-1 0.5
酸化防止剤 C (重量部)	C-1 0.3	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.3	C-1 0.03
耐熱安定剤 D (重量部)	D-2 0.03	-	D-1 0.1	-	-
	D-9 0.01	-	-	D-9 0.01	-
加工安定剤 E (重量部)	E-2 0.2	-	E-1 0.2	E-2 0.2	-
耐候 (光) 安定剤 F (重量部)	-	F-3 0.4	F-3 0.4	-	F-3 0.4
	-	F-4 0.2	F-4 0.2	-	F-4 0.2
着色剤 G (重量部)	-	-	-	-	-
モールドリジット	1	3	2	3	4
ホルムアルデヒド発生量 乾式 (μg/cm ³)	2.4	3.3	3.0	7.1	8.3
ホルムアルデヒド発生量 湿式 (μg/cm ³)	2.7	3.9	3.4	10.7	12.1

[0124] Compared with the example of a comparison, the resin constituent of an example has few mold deposits at the time of shaping, and the moldability is improved so that more clearly than a table. Moreover, the yield of formaldehyde is also reduced sharply.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-212384
(P2002-212384A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 L 59/00		C 0 8 L 59/00	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E Z	C 0 8 J 5/00	C E Z 4 J 0 0 2
C 0 8 L 61/14		C 0 8 L 61/14	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2001-8069 (P2001-8069)

(22) 出願日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 原科 初彦

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチ
ックス株式会社内

(74) 代理人 100090686

弁理士 鎌田 充生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール系樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ホルムアルデヒドの生成を著しく抑制できる
ポリアセタール系樹脂組成物を得る。

【解決手段】 ポリアセタール樹脂 (A) 100重量部
に対して、フェノール類と塩基性窒素含有化合物とアル
デヒド類との縮合物 (B) 0.001~100重量部程
度を添加して、ポリアセタール系樹脂組成物を調製す
る。(B)成分は、フェノールとアミノトリアジン類と
ホルムアルデヒドとの縮合物であってもよい。ポリアセ
タール系樹脂組成物は、さらに、酸化防止剤、耐熱安定
剤、加工安定剤、耐候(光)安定剤、着色剤等を含んで
いてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセタール系樹脂(A)と、フェノール類と塩基性窒素含有化合物とアルデヒド類との縮合物(B)とで構成されているポリアセタール系樹脂組成物。

【請求項2】 (B)成分において、塩基性窒素含有化合物が環状塩基性窒素含有化合物である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 (B)成分において、塩基性窒素含有化合物がトリアジン類である請求項1記載の組成物。

【請求項4】 (B)成分が、塩基性触媒及び酸性触媒から選択された少なくとも一種の存在下で反応して得られる請求項1記載の組成物。

【請求項5】 (B)成分が、塩基性触媒の存在下で反応して得られる請求項1記載の組成物。

【請求項6】 (B)成分が、弱塩基性条件下で反応して得られる請求項1記載の組成物。

【請求項7】 (B)成分が、ノボラック型縮合物である請求項1記載の組成物。

【請求項8】 (B)成分の割合が、塩基性窒素含有化合物換算で、(A)成分100重量部に対して、0.001~100重量部である請求項1記載の組成物。

【請求項9】 さらに、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候(光)安定剤及び着色剤から選択された少なくとも一種を含む請求項1記載の組成物。

【請求項10】 ポリアセタール系樹脂(A)と、フェノールとアミノトリアジン類とホルムアルデヒドとのノボラック型縮合物(B)とで構成されている樹脂組成物であって、(B)成分の割合が、塩基性窒素含有化合物換算で、(A)成分100重量部に対して、0.001~50重量部であるポリアセタール系樹脂組成物。

【請求項11】 ポリアセタール系樹脂(A)と、フェノール類と塩基性窒素含有化合物とアルデヒド類との縮合物(B)とを混合してポリアセタール系樹脂組成物を製造する方法。

【請求項12】 請求項1記載の組成物で形成された成形体。

【請求項13】 (1)温度80℃で24時間密閉空間で保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形体の表面積1cm²当り2μg以下、及び/又は(2)温度60℃、飽和湿度の密閉空間で3時間保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形体の表面積1cm²当り3μg以下である請求項12記載の成形体。

【請求項14】 成形体が、自動車部品、電気・電子部品、建材・配管部品、生活・化粧品用部品及び医用部品から選択された少なくとも1種である請求項12記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ホルムアルデヒド

発生量が抑制されたポリアセタール系樹脂組成物及びその製造方法、並びにこの組成物で形成された成形体に關する。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール系樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性及び成形性に優れているため、自動車部品、電気・電子機器部品、その他の精密機械部品、建材・配管部材、生活・化粧用部品、医用部品等の分野において広く利用されている。しかしながら、用途の拡大、多様化に伴い、その品質に対する要求はより高度化する傾向を示している。ポリアセタール系樹脂に要求される特性として、押出又は成形工程などの加工工程における機械的強度が低下しないこと、金型への付着物(モールドデポジット)が発生しないこと、長期加熱条件下(ヒートエージング)における機械的物性が低下しないこと、成形品のシルバーストリークやボイドなどの成形不良が生じないことなどが挙げられる。これらの現象の重要因子の1つに加熱時のポリマーの分解が挙げられる。特に、ポリアセタール系樹脂は、その化学構造から本質的に、加熱酸化雰囲気下、酸性やアルカリ性条件下では容易に分解されやすい。そのため、ポリアセタール系樹脂の本質的な課題として、熱安定性を向上させて、成形加工過程又は成形品からのホルムアルデヒドの発生を抑制することが挙げられる。ホルムアルデヒドは化学的に活性であり、酸化によりギ酸となり耐熱性に悪影響を及ぼしたり、電気・電子機器の部品などに用いると、金属製接点部品が腐蝕したり有機化合物の付着により変色し、接点不良を生じる。さらにホルムアルデヒド自体が、部品組立工程での作業環境や最終製品の使用周辺的生活環境を汚染する。

【0003】化学的に活性な末端を安定化するため、ホモポリマーについては、重合体の末端をアセチル化などによりエステル化する方法、コポリマーについては、重合時にトリオキサンと環状エーテル、環状ホルマルなどの隣接炭素結合を有するモノマーとを共重合した後、不安定な末端部分を分解除去して不活性な安定末端とする方法などが知られている。しかしながら、加熱時にはポリマーの主鎖部分での解裂分解も起こり、その防止には、上記処理のみでは対処できず、実用的には酸化防止剤及びその他の安定剤の添加が必須とされている。

【0004】しかし、これらの安定剤を配合しても、ポリアセタール系樹脂の分解を完全に抑制することは困難であり、実際には組成物を調製するための押出や成形工程での熔融加工の際、押出機や成形機のシリンダー内で熱や酸素の作用を受け、主鎖の分解や十分に安定化されていない末端からホルムアルデヒドが発生し、押出成形加工時に作業環境を悪化させる。また、長時間にわたり成形を行なうと、金型に微粉状物、タール状物が付着し(モールドデポジット)、作業効率を低下させるとともに、成形品の表面状態を低下させる最大要因の1つとな

っている。さらに、ポリマー分解により機械的強度の低下、樹脂の変色が生じる。このような点から、ポリアセタール系樹脂については、より効果的な安定化処方を求めて多大な努力が続けられている。

【0005】ポリアセタール系樹脂に添加される酸化防止剤としては、立体障害を有するフェノール化合物（ヒンダードフェノール）、立体障害を有するアミン化合物（ヒンダードアミン）が知られており、その他の安定剤として、メラミン又はその誘導体、ポリアミド、ポリアクリルアミド誘導体などの特定の窒素含有化合物、アミジン化合物、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物、有機又は無機酸塩などが使用されている。また、通常、酸化防止剤は他の安定化剤と組み合わせて用いられる。しかし、このような添加剤を用いても、ポリアセタール系樹脂に対して高い安定性を付与することは困難である。

【0006】特開昭52-59646号公報には、ポリアセタールコポリマーに酸化防止剤、アルキレンウレタン類、及び尿素を添加することにより、熱及び酸化雰囲気に対する安定性を改善させ、着色を生じないポリアセタール系樹脂組成物が開示されている。しかし、酸化防止剤及び尿素の添加だけでは、未だホルムアルデヒドの発生を顕著に抑制することが困難である。

【0007】特開昭61-145245号公報には、ポリアセタールの熱安定性を改良するため、アセタールポリマーに、 α -オレフィンと α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸との低分子量コポリマーのイオン性塩を少量配合した成形用組成物が開示されている。また、アミジン系安定剤として、シアノグアニジン類、トリアジン類などを用いることが記載されている。

【0008】特開昭63-260949号公報には、ポリアセタール系樹脂に、ヒンダードフェノール、ヒドロキシカルボン酸の金属塩、滑剤、窒素含有熱安定剤（メラミン、シアノグアニジンなどのアミジン化合物）、核形成剤、帯電防止剤などを添加したポリアセタール成形用組成物が開示されている。この文献では、前記添加剤により、加熱老化中の黄変に対する耐性、機械的性質、加工適性、紫外線に対する安定性、及び静電気の蓄積に対する抵抗を向上させている。

【0009】しかし、これらの文献では、熱安定性、機械的性質、成形加工性などは改善できるものの、ホルムアルデヒドの発生を大幅に抑制することが困難であると共に、添加剤が成形品から染み出すため、多量に添加できない。

【0010】一方、ポリアセタール系樹脂の性質を改良するために、他の材料と組み合わせることも考えられる。しかしながら、ポリアセタール系樹脂は、高結晶性であるため、他の材料との親和性や相溶性が極めて小さく、例えば、各種ポリマーの中では、フェノールノボラック樹脂との相溶性が認められている程度である（高分

子論文集, Vol. 48, No. 7, pp. 443-447 (Jul., 1991)）。特開平5-98039号公報には、ポリオキシメチレン重合体とノボラック型フェノール樹脂とからなる2軸延伸ポリオキシメチレンフィルム組成物が開示されている。しかし、この組成物においても、延伸安定性は向上されているものの、ホルムアルデヒドの発生は抑制されていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ホルムアルデヒドの生成を著しく抑制できるポリアセタール系樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形体を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、ポリアセタール系樹脂の熱安定性、特に成形加工時の熔融安定性を改善できる樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形体を提供することにある。

【0013】本発明のさらに他の目的は、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制して、金型への分解物などの付着、成形体からの分解物の浸出や成形体の熱劣化を抑制できるとともに成形体の品質を向上し、成形性を改善できるポリアセタール系樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形体を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、塩基性窒素含有化合物で変性したフェノール樹脂と組み合わせると、熱安定性、特に成形加工時の熔融安定性を改善できると共に、ポリアセタール系樹脂からのホルムアルデヒド発生を抑制できることを見出し、本発明を完成した。

【0015】すなわち、本発明のポリアセタール系樹脂組成物は、ポリアセタール系樹脂（A）と、フェノール類と塩基性窒素含有化合物とアルデヒド類との縮合物（B）とで構成されている。（B）成分において、塩基性窒素含有化合物としては、環状塩基性窒素含有化合物（例えば、トリアジン類）、例えば、アミノトリアジン類が例示できる。（B）成分は、塩基性触媒や酸性触媒（特にアミン類などの塩基性触媒）の存在下で反応して得てもよい。（B）成分の割合は、（A）成分100重量部に対して、0.001～100重量部、好ましくは0.01～50重量部程度である。前記樹脂組成物には、さらに、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候（光）安定剤、着色剤等を含んでもよい。

【0016】本発明には、前記（A）成分と（B）成分とを混合してポリアセタール系樹脂組成物を製造する方法も含まれる。また、本発明には前記組成物で形成された成形体も含まれる。

【0017】

【発明の実施の形態】〔（A）ポリアセタール系樹脂〕ポリアセタール系樹脂とは、オキシメチレン基（ $-CH_2-O-$ ）を主たる構成単位とする高分子化合物であり、

ポリアセタールホモポリマー又はポリオキシメチレン（例えば、米国デュボン社製、商品名「デルリン」、旭化成工業（株）製、商品名「テナック4010」など）、オキシメチレン単位とコモノマー単位とを含有するポリアセタールコポリマー（例えば、ポリプラスチック（株）製、商品名「ジュラコン」など）が含まれる。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2～6程度（好ましくは炭素数2～4程度）のオキシアルキレン単位（例えば、オキシエチレン基（ $-CH_2CH_2O-$ ）、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など）が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタール系樹脂全体に対して、0.01～20モル%、好ましくは0.03～10モル%（例えば、0.05～5モル%）、さらに好ましくは0.1～5モル%程度の範囲から選択できる。

【0018】ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー（例えば、特公平2-24307号公報、旭化成工業（株）製、商品名「テナックLA」「テナックLM」など）、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール系樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール系樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化、イソシアネート化合物とのウレタン化、エーテル化などにより安定化してもよい。ポリアセタール系樹脂の重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、溶融成形可能であればよい。ポリアセタール系樹脂の分子量は特に制限されず、例えば、重量平均分子量5,000～500,000、好ましくは10,000～400,000程度である。

【0019】前記ポリアセタール系樹脂は、例えば、アルデヒド類（例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等）や、環状エーテル（例えば、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、1,3-ジオキソラン等）、環状ホルマール（例えば、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール等）などを重合することにより製造できる。さらには、共重合成分として、アルキル又はアリールグリシジルエーテル（例えば、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ナフチルグリシジルエーテルなど）、アルキレン又はポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテル（例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテルなど）、アルキル又はアリールグリシジルアルコール、環状エステル（例えば、 β -プロピオ

ラクトンなど）及びビニル化合物（例えば、スチレン、ビニルエーテルなど）を使用することもできる。

【0020】〔（B）フェノール類と塩基性窒素含有化合物とアルデヒド類との縮合物〕フェノール類としては、水酸基を有する芳香族化合物である限り、特に限定されず、低分子量物でも、あるいは高分子量物でもよい。例えば、フェノール、 C_{1-10} アルキル基（好ましくは C_{1-10} アルキル基）が置換したフェノール（例えば、*p*-、*m*-クレゾールなどのクレゾール類、3,5-キシレノールなどのクレゾール類、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール等）、シアノフェノール、アリールフェノール（例えば、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、クミルフェノール等）、ビフェノール類（例えば、ビフェノールなど）、ビスフェノール類（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等）、多価フェノール類（例えば、レゾルシン、カテコール等）、アミノフェノール類（例えば、アミノフェノールなど）、ナフトール類（例えば、 α -ナフトール、 β -ナフトール等）、ノボラック樹脂類（例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールフェニレンアラルキル樹脂、フェノールビフェニルアラルキル樹脂、フェノールジフェニルエーテルアラルキル樹脂、ナフトールフェニレンアラルキル樹脂等）等が例示できる。また、フェノール類には、フェノール性水酸基にアルキレンオキシド（例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等）が付加した変性フェノール類も含まれる。これらのフェノール類のうち、フェノール又はアルキル（ C_{1-10} アルキル）フェノール等、特にフェノールが好ましい。これらのフェノール類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0021】塩基性窒素含有化合物としては、トリアジン類、アミン類、アミノ酸類、尿素類、イミダゾロン類、アミジン誘導体、ピロール類、ピリジン類、ヒドラジン類、ピラゾール類、トリアゾール類、アミド系化合物、ウレタン系化合物、イミド系化合物等が例示できる。これらの塩基性窒素含有化合物のうち、環状塩基性窒素含有化合物、特にトリアジン類〔アミノトリアジン類や（イソ）シアヌール酸又はその誘導体等〕が好ましい。

【0022】アミノトリアジン類としては、通常、アミノ基を有する1,3,5-トリアジン類が使用され、例えば、メラミン類〔メラミン、置換メラミン（2-メチルメラミンなどの C_{1-10} アルキルメラミン、グアニルメラミン等）〕、メラミン縮合物（メラム、メレム、メロン等）、グアニン類〔グアニン；メチルグアニンなどの C_{1-10} アルキルグアニン；アセトグアニンなどのアシルグアニン；ベンゾグアニン、フェニルアセトグアニン、フタログアニン等の芳香族グアニミ

ン；シクロヘキサングアナミンなどの脂環式グアナミン；サクシノジグアナミン、アジボジグアナミン等の脂肪族グアナミン；CTUGアナミン（2，4，8，10-テトラオキサスピロ（5，5）ウンデカン-3，9-ビス（2-エチルグアナミン））；アクリログアナミン等]が含まれる。アミノトリアジン類は、メチロール体（モノメチロールメラミン、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、ジメチロールベンゾグアナミン、又はこれらの縮合物など）、アルコキシメチル体（メチル化メチロールメラミン、エチル化メチロールメラミン、ブチル化メチロールメラミンなど）等の誘導体であってもよい。

【0023】（イソ）シアヌール酸又はその誘導体としては、シアヌール酸；メチルシアヌレート、エチルシアヌレート等の C_{1-4} アルキルシアヌレート；アセチルシアヌレートなどのアシルシアヌレート；塩化シアヌル；イソシアヌール酸；メチルイソシアヌレート、エチルイソシアヌレート等の C_{1-4} アルキルイソシアヌレート；アリルイソシアヌレート；2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート；2-カルボキシルエチルイソシアヌレート；塩素化イソシアヌール酸等が例示できる。

【0024】塩基性窒素含有化合物は、アミノ基を有するのが好ましく、アミノトリアジン類が特に好ましい。前記アミノトリアジン類のうち、通常、メラミン類、グアナミン類（グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等）等が使用され、メラミンが特に好ましい。アミノトリアジン類を共縮合成分とすると、容易に共縮合物を得ることができると共に、ポリアセタール系樹脂からのホルムアルデヒドの発生を著しく抑制できる。

【0025】フェノール類と塩基性窒素含有化合物との割合（モル比）は、前者/後者＝1/0.01～1/7、好ましくは1/0.04～1/3、さらに好ましくは1/0.1～1/1程度である。

【0026】アルデヒド類としては、脂肪族アルデヒド（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等）、芳香族アルデヒド（ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等）、ホルムアルデヒド縮合体（トリオキサン、パラホルムアルデヒド等）等が例示できる。これらのアルデヒド類のうち、脂肪族アルデヒド、特にホルムアルデヒドが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0027】（B）成分は、前記フェノール類と前記塩基性窒素含有化合物と前記アルデヒド類との反応から得られる。（B）成分は、塩基性窒素含有化合物で変性されたフェノール樹脂（以下、変性フェノール樹脂と称することもある）であり、レゾール型であっても、ノボラック型であってもよいが、（A）成分との相溶性の観点から、ノボラック型が好ましい。ノボラック型の変性フ

ェノール樹脂としては、例えば、フェノール性水酸基に対してメチレン結合の位置がランダムなランダムフェノールノボラック型樹脂、フェノール性水酸基に対してオルソ位でのメチレン結合が多いハイオルソノボラック型樹脂（例えば、オルソ/バラ比が1以上の樹脂）等が例示できる。これらのノボラック型変性フェノール樹脂のうち、残留フェノール類が低減されたモノマーレス樹脂やダイマーレス樹脂が好ましい。また、（B）成分は、未反応ホルムアルデヒドやメチロール基を実質的に含まないのが好ましい。

【0028】フェノール類と塩基性窒素含有化合物とアルデヒド類との縮合反応は、通常、塩基性触媒及び酸性触媒から選択された少なくとも一種の存在下又は非存在下で行われる。塩基性触媒としては、アミン類（メチルアミン、エチルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン等の脂肪族第1級アミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン等の脂肪族第2級アミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の脂肪族第3級アミン；ヘキサメチレンテトラミン等）、金属水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム等のアルカリ又はアルカリ土類金属の水酸化物など）、金属酸化物（酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化バリウム等のアルカリ又はアルカリ土類金属の酸化物など）、炭酸金属塩（炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸アルカリ金属塩など）、アンモニア（水）等が例示できる。酸性触媒としては、無機酸（塩酸、硫酸、スルホン酸、リン酸等）や有機酸（ギ酸、酢酸等の脂肪族カルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の脂肪族ジカルボン酸；ナフテン酸などの脂環式カルボン酸；p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機スルホン酸等）、ルイス酸、2価金属塩（酢酸亜鉛など）等が例示できる。これらの触媒のうち、アミン類（例えば、トリエチルアミン）、アンモニア（水）、脂肪族ジカルボン酸（例えば、シュウ酸）等、特にアミン類、アンモニア（水）が好ましい。

【0029】塩基性窒素含有化合物として、ノボラック型変性フェノール樹脂を製造する場合は、塩基性（弱塩基性）又は酸性条件下、特に弱塩基性条件下（例えば、pH7～10程度）で反応させるのが好ましい。

【0030】フェノール類及び塩基性窒素含有化合物の総量と、アルデヒド類との割合（モル比）は、前者/後者＝1/0.2～1/1.2、好ましくは1/0.4～1/1、好ましくは1/0.4～1/0.9程度である。

【0031】（B）成分の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、300～50000、好ましくは300～10000、さらに好ましくは300～8000程度の範囲から選択できる。また、（B）成分には、フェノール性水酸基がグリシジルエーテル化された変性体、あるいはアルキレンオキシド（例えば、エチレンオキシ

ド、プロピレンオキシド等)が付加した(ポリ)アルキレンオキシド付加体も含まれる。

【0032】これらの(B)成分の調製には、特開平8-253557号公報、特開平10-279657号公報、特開2000-351822号公報、DIC Technica 1 Review No.3/1997,47頁等を参照できる。また、

(B)成分は、商品名「フェノライト」[例えば、フェノライト7050シリーズ(KA-7051, KA-7052, KA-7052-L, KA-7054, KA-7055-L等)、フェノライト7750シリーズ(KA-7751, KA-7752, KA-7754, KA-7755等)等][大日本インキ化学工業(株)製]として入手できる。(B)成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0033】(B)成分の割合は、(A)成分100重量部に対して、0.01~300重量部、好ましくは0.05~200重量部、さらに好ましくは0.1~100重量部(特に0.1~50重量部)程度である。

(B)成分の割合は、塩基性窒素含有化合物換算で、

(A)成分100重量部に対して、0.001~100重量部、好ましくは0.01~50重量部、さらに好ましくは0.05~30重量部程度である。

【0034】[添加剤]本発明の樹脂組成物には、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候(光)安定剤、着色剤等の添加剤を含んでもよい。これらの添加剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0035】(酸化防止剤)酸化防止剤には、例えば、フェノール系、アミン系、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤等が含まれる。

【0036】フェノール系酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール類、例えば、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、n-オクタデシル-3-(4',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、ステアリル-2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等が挙げられる。

【0037】アミン系酸化防止剤としては、ヒンダード

アミン類、例えば、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)オキサレート、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アジペート、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)テレフタレート、1,2-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)エタン、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-シクロヘキシル-1,4-フェニレンジアミン等が挙げられる。

【0038】リン系酸化防止剤として、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2-tert-ブチルフェニル)フェニルホスファイト、トリス[2-(1,1-ジメチルプロピル)-フェニル]ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-フェニルフェニル)ホスファイト等が挙げられる。

【0039】ヒドロキノン系酸化防止剤としては、例えば、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンなどが挙げられ、キノリン系酸化防止剤としては、例えば、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンなどが挙げられ、イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリルチオジプロピオネートなどが挙げられる。

【0040】これらの酸化防止剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの酸化防止剤のうち、ヒンダードフェノール類及びヒンダードアミン類から選択された少なくとも一種、特にヒンダードフェノール類[例えば、C₂₋₁₀アルキレンジオール-ビス[(ジ分岐C₃₋₆アルキルヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ジ又はトリオキシC₂₋₄アルキレンジオール-ビス[(ジ分岐C₃₋₆アルキルヒドロキシフェニル)プロピオネート]、C₃₋₆アルキレントリオール-ビス[(ジ分岐C₃₋₆アルキルヒドロキシフェニル)プロピオネート]、C₄₋₆アルキレンテトラオールテトラキス[(ジ分岐C₃₋₆アルキルヒドロキシフェニル)プロピオネート]等]が好ましい。

【0041】酸化防止剤の割合は、ポリアセタール系樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~2.5重量部、さらに好ましくは0.1~1重量部程度の範囲から選択できる。

【0042】(耐熱安定剤)耐熱安定剤には、(a)塩基性窒素含有化合物、(b)有機カルボン酸金属塩、(c)アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、(d)ハ

イドロタルサイト、(e)ゼオライト等が含まれる。

【0043】(a)塩基性窒素含有化合物

塩基性窒素含有化合物には、低分子化合物や高分子化合物(窒素含有樹脂)が含まれる。

【0044】低分子化合物としては、例えば、脂肪族アミン類(モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等)、芳香族アミン類(o-トルイジン、p-トルイジン、p-フェニレンジアミン等の芳香族第2級アミン又は第3級アミン)、アミド化合物(マロンアミド、イソフタル酸ジアミド等の多価カルボン酸アミド、p-アミノベンズアミド等)、ヒドラジン又はその誘導体(ヒドラジン、ヒドラゾン、多価カルボン酸ヒドラジドなどのヒドラジドなど)、アミノトリアジン類[グアニミン、アセトグアニミン、ベンゾグアニミン、サクシノグアニミン、アジボグアニミン、フタログアニミン、CTU-グアニミン等のグアニミン類又はそれらの誘導体、メラミン又はその誘導体(メラミン;メラム、メレム、メロン等のメラミン縮合物など)、ウラシル又はその誘導体(ウラシル、ウリジン等)、シトシン又はその誘導体(シトシン、シチジン等)、グアニジン又はその誘導体(グアニジン、シアノグアニジン等の非環状グアニジン;クレアチニンなどの環状グアニジンなど)、尿素又はその誘導体[ビウレット、ビウレア、エチレン尿素、アセチレン尿素、イソブチリデンジウレア、クロチリデンジウレア、尿素とホルムアルデヒドとの縮合体、ヒダントイン、置換ヒダントイン誘導体(1-メチルヒダントイン、5-プロピルヒダントイン、5,5-ジメチルヒダントインなどのモノ又はジC₁₋₄アルキル置換体;5-フェニルヒダントイン、5,5-ジフェニルヒダントインなどのアリール置換体;5-メチル-5-フェニルヒダントインなどのアルキルアリール置換体など)、アラントイン、置換アラントイン誘導体(例えば、モノ、ジまたはトリC₁₋₄アルキル置換体、アリール置換体など)、アラントインの金属塩(アラントインジヒドロキシアルミニウムなどの周期表3B属金属との塩など)、アラントインとアルデヒド化合物との反応生成物(アラントインホルムアルデヒド付加体など)、アラントインとイミダゾール化合物との化合物(アラントインソジウム-d1ピロリドンカルボキシレートなど)、有機酸塩など]などが例示できる。

【0045】窒素含有樹脂としては、例えば、ホルムアルデヒドとの反応により生成するアミノ樹脂(グアニミン樹脂、メラミン樹脂、グアニジン樹脂等の縮合樹脂;ベンゾグアニミン-メラミン樹脂、芳香族ポリアミン-メラミン樹脂等の共縮合樹脂など)、芳香族アミン-ホルムアルデヒド樹脂(アニリン樹脂など)、ポリアミド樹脂[例えば、ナイロン3(ポリβ-アラニン)、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、ナイロン6-10、ナイロン6-11、ナイロン6-12、ナイロン6-6

6-610等の単独又は共重合ポリアミド;メチロール基やアルコキシメチル基を有する置換ポリアミド等]、ポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリアクリルアミド、ポリ(N-ビニルカルボン酸アミド)、N-ビニルカルボン酸アミドと他のビニルモノマーとの共重合体などが例示できる。

【0046】これらの塩基性窒素含有化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの塩基性窒素含有化合物のうち、グアニミン類(アジボグアニミン、CTU-グアニミン等)、メラミン又はその誘導体[特にメラミン又はメラミン縮合物(メラム、メレム等)]、グアニジン誘導体(シアノグアニジン、クレアチニン等)、尿素誘導体[ビウレア、尿素とホルムアルデヒドとの縮合体、アラントイン、アラントインの金属塩(アラントインジヒドロキシアルミニウムなど)]、窒素含有樹脂[アミノ樹脂(メラミン樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂などのアミノ樹脂;架橋メラミン樹脂などの架橋アミノ樹脂など)、ポリアミド樹脂など]が好ましい。

【0047】(b)有機カルボン酸金属塩

有機カルボン酸金属塩としては、有機カルボン酸と金属(Na, K等のアルカリ金属;Mg, Ca等のアルカリ土類金属;Znなどの遷移金属など)との塩が挙げられる。

【0048】有機カルボン酸には、飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸や、不飽和脂肪族カルボン酸の重合体等が含まれる。また、これらの脂肪族カルボン酸はヒドロキシ基を有していてもよい。

【0049】飽和脂肪族カルボン酸としては、飽和C₁₋₃₀モノカルボン酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、モンタン酸等)、飽和C₂₋₃₀ジカルボン酸(シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、タブシア酸)、これらのオキシ酸(グリコール酸、乳酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、クエン酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸等)などが例示できる。

【0050】不飽和脂肪族カルボン酸としては、不飽和C₃₋₃₀モノカルボン酸[(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エルカ酸等]、不飽和C₄₋₃₀ジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、デセン二酸、ドデセン二酸等)、これらのオキシ酸(プロピオール酸など)などが例示できる。

【0051】不飽和脂肪族カルボン酸の重合体としては、重合性不飽和カルボン酸[α, β-エチレン性不飽

和カルボン酸、例えば、(メタ)アクリル酸などの重合性不飽和モノカルボン酸、重合性不飽和多価カルボン酸(イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等)、前記多価カルボン酸の酸無水物又はモノエステル(マレイン酸モノエチルなどのモノ C_{1-10} アルキルエステルなど)など]とオレフィン(エチレン、プロピレン等の $\alpha-C_{2-10}$ オレフィンなど)との共重合体などが挙げられる。

【0052】これらの有機カルボン酸金属塩は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。これらの有機カルボン酸金属塩のうち、アルカリ土類金属有機カルボン酸塩(酢酸カルシウム、クエン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等)、アイオノマー樹脂(前記重合性不飽和多価カルボン酸とオレフィンとの共重合体に含有されるカルボキシル基の少なくとも一部が前記金属のイオンにより中和されている樹脂)等が好ましい。前記アイオノマー樹脂は、例えば、A-CACLYN(アライド・シグナル社製)、ハイミラン(三井デュボンポリケミカル社製)、サーリン(デュボン社製)等として市販されている。

【0053】(c)アルカリ又はアルカリ土類金属化合物

アルカリ又はアルカリ土類金属化合物には、金属酸化物(CaO 、 MgO 等)、金属水酸化物[$Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 等]、金属無機酸塩[金属炭酸塩(Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 等)、金属ホウ酸塩($Ca_3(PO_4)_2$ など)、金属リン酸塩($Mg_3(BO_3)_2$ など)等]等が含まれる。これらの金属化合物は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。これらの金属化合物のうち、金属酸化物及び金属水酸化物、特にアルカリ土類金属酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物が好ましい。

【0054】(d)ハイドロタルサイト

ハイドロタルサイトとしては、特開昭60-1241号公報及び特開平9-59475号公報等に記載されているハイドロタルサイト類、例えば、下記式で表されるハイドロタルサイト化合物などが使用できる。

【0055】 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{*+}[A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]^{*-}$

[式中、 M^{2+} は Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 等の二価金属イオンを示し、 M^{3+} は Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等の三価金属イオンを示す。 A^{n-} は CO_3^{2-} 、 OH^- 、 $HP O_4^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 等の n 価(特に1価又は2価)のアニオンを示す。 x は、 $0 < x < 0.5$ であり、 m は、 $0 \leq m < 1$ である]

ハイドロタルサイトは、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。なお、ハイドロタルサイトは、「DHA-4A」、「DHA-4A-2」、「アルカマイザー」等として協和化学工業(株)から入手可能である。

【0056】(e)ゼオライト

ゼオライトとしては、特に制限されないが、H型以外のゼオライト、例えば、特開平7-62142号公報に記載されているゼオライト[最小単位セルがアルカリ及び/又はアルカリ土類金属の結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライト(A型、X型、Y型、L型及びZSM型ゼオライト、モルデン沸石型ゼオライト;チャバザイト、モルデン沸石、ホージャサイト等の天然ゼオライトなど)など]などが使用できる。

【0057】ゼオライトは、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。なお、A型ゼオライトは、「ゼオラムA-3」、「ゼオラムA-4」、「ゼオラムA-5」等として、また、X型ゼオライトは、「ゼオラムF-9」、Y型ゼオライトは、「HSZ-320NAA」等として東ソー(株)から入手可能である。

【0058】耐熱安定剤は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。耐熱安定剤は、前記(a)成分と、前記(b)~(e)成分から選択された少なくとも一種とを組み合わせると、少量で耐熱安定性を付与することもできる。

【0059】耐熱安定剤の割合は、例えば、ポリアセタール系樹脂100重量部に対して、0.001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部、さらに好ましくは0.01~2重量部程度の範囲から選択できる。

(a)成分と、[(b)~(e)]成分とを組み合わせる場合は、両者の割合は、(a)/[(b)~(e)]=90/10~10/90、好ましくは70/30~30/70程度である。

【0060】(加工安定剤)加工安定剤としては、

(a)長鎖脂肪酸又はその誘導体、(b)ポリオキシアルキレングリコール、(c)シリコン系化合物、(d)ワックス類等が挙げられる。などから選択された少なくとも一種が挙げられる。

【0061】(a)長鎖脂肪酸又はその誘導体

長鎖脂肪酸は、飽和脂肪酸であってもよく、不飽和脂肪酸であってもよい。また、一部の水素原子がヒドロキシル基などの置換基で置換されたものも使用できる。このような長鎖脂肪酸としては、炭素数10以上の1価又は2価の脂肪酸、例えば、炭素数10以上の1価の飽和脂肪酸[カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、バルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、モンタン酸等の C_{10-30} 飽和脂肪酸(好ましくは C_{10-20} 飽和脂肪酸)など]、炭素数10以上の1価の不飽和脂肪酸[オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エルカ酸等の C_{10-30} 不飽和脂肪酸(好ましくは C_{10-20} 飽和脂肪酸)など]、炭素数10以上の2価の脂肪酸(二塩基性脂肪酸)[セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、タブシア酸等の二価の C_{10-30} 飽和脂肪酸(好ましくは二価の C_{10-20} 飽和脂肪酸)、デセン二酸、ドデセン二酸などの二価のC

10-30不飽和脂肪酸(好ましくは二価の C_{10-20} 不飽和脂

肪酸)など]が例示できる。前記脂肪酸には、1つ又は複数のヒドロキシル基を分子内に有する脂肪酸(例えば、12-ヒドロキシステアリン酸などのヒドロキシ飽和 C_{10-26} 脂肪酸など)も含まれる。これらの脂肪酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0062】長鎖脂肪酸の誘導体には、脂肪酸エステル及び脂肪酸アミド等が含まれる。長鎖脂肪酸エステルとしては、その構造は特に制限されず、直鎖状又は分岐状脂肪酸エステルのいずれも使用でき、長鎖脂肪酸とアルコールとのエステル(モノエステル、ジエステル、トリエステルなど1つ又は複数のエステル結合を有するエステルなど)が挙げられる。長鎖脂肪酸エステルを構成するアルコールは、その種類は特に制限されないが、多価アルコールが好ましい。多価アルコールとしては、炭素数が2~8程度、好ましくは2~6程度の多価アルコール又はその重合体、例えば、アルキレングリコール[例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等の C_{2-6} アルキレングリコール(好ましくは C_{2-4} アルキレングリコール)など]などのジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン又はこれらの誘導体などのトリオール類、ペンタエリスリトール、ソルビタン又はこれらの誘導体などのテトラオール類、及びこれらの多価アルコール類の単独又は共重合体(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシアルキレングリコールの単独又は共重合体、ポリグリセリンなど)などが例示できる。前記ポリアルキレングリコールの平均重合度は2以上(例えば、2~500)、好ましくは2~400(例えば、2~300)程度であり、平均重合度16以上(例えば、20~200程度)が好ましく、このようなポリアルキレングリコールは、炭素数12以上の脂肪酸とのエステルとして好適に使用される。好ましい多価アルコールは、平均重合度が2以上のポリアルキレングリコールである。これらの多価アルコールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0063】このような脂肪酸エステルの例としては、エチレングリコールジステアリン酸エステル、グリセリンモノステアリン酸エステル、グリセリントリパルミチン酸エステル、ポリグリセリントリステアリン酸エステル、トリメチロールプロパンモノパルミチン酸エステル、ペンタエリスリトールモノウンデシル酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステル、ポリアルキレングリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど)のモノラウレート、モノパルミテート、モノステアレート、ジラウレート、ジパルミテート、ジステアレート、ジベヘネート、ジモンタネート、ジオレート、ジリノレートなどが挙げられる。これらの脂肪酸エステルは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0064】脂肪酸アミドとしては、前記長鎖脂肪酸

(一価又は二価の長鎖脂肪酸)とアミン類(モノアミン、ジアミン、ポリアミン類など)との酸アミド(モノアミド、ビスアミドなど)が使用できる。モノアミドとしては、例えば、カプリン酸アミド、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、アラキシン酸アミド、ベヘン酸アミド等の飽和脂肪酸の第1級酸アミド、オレイン酸アミドなどの不飽和脂肪酸の第1級酸アミド、ステアリルステアリン酸アミド、ステアリルオレイン酸アミド等の飽和及び/又は不飽和脂肪酸とモノアミンとの第2級酸アミドなどが例示できる。これらの脂肪酸アミドのうち、ビスアミドが好ましい。ビスアミドには、 C_{10-6} アルキレンジアミン(特に、 C_{10-2} アルキレンジアミン)と前記脂肪酸とのビスアミドなどが含まれ、その具体例としては、エチレンジアミン-ジステアリン酸アミド(エチレンビスステアリルアミド)、ヘキサメチレンジアミン-ジステアリン酸アミド、エチレンジアミン-ジオレイン酸アミド、エチレンジアミン-ジエルカ酸アミドなどが挙げられ、さらにエチレンジアミン-(ステアリン酸アミド)オレイン酸アミドなどのアルキレンジアミンのアミン部位に異なるアシル基が結合した構造を有するビスアミドなども使用できる。前記酸アミドにおいて、酸アミドを構成する脂肪酸は飽和脂肪酸であるのが好ましい。これらの脂肪酸アミドは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0065】(b)ポリオキシアルキレングリコール
ポリオキシアルキレングリコールには、アルキレングリコール[例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコールなどの C_{2-6} アルキレングリコール(好ましくは C_{2-4} アルキレングリコール)など]の単独重合体、共重合体、それらの誘導体等が含まれる。具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリ C_{2-6} オキシアルキレングリコール(好ましくはポリ C_{2-4} オキシアルキレングリコール)、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体(ランダム又はブロック共重合体など)、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノブチルエーテル等が挙げられる。

【0066】これらのポリオキシアルキレングリコールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのポリオキシアルキレングリコールのうち、オキシエチレン単位を有する重合体、例えば、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体及びそれらの誘導体等が好ましい。また、前記ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量は、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ (例えば、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$)、好ましくは $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ (例えば、 $2 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$)程度である。

10

20

30

40

50

【0067】(c) シリコーン系化合物

シリコーン系化合物には、(ポリ)オルガノシロキサンなどが含まれる。(ポリ)オルガノシロキサンとしては、ジアルキルシロキサン(例えば、ジメチルシロキサンなど)、アルキルアリールシロキサン(例えば、フェニルメチルシロキサンなど)、ジアリールシロキサン(例えば、ジフェニルシロキサンなど)等のモノオルガノシロキサン、これらの単独重合体(例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン等)又は共重合体等が例示できる。また、(ポリ)オルガノシロキサンには、分子末端や主鎖に、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エーテル基等の置換基を有する変性(ポリ)オルガノシロキサン(例えば、変性シリコーン)なども含まれる。これらのシリコーン系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0068】(d) ワックス類

ワックス類には、ポリオレフィン系ワックスなどが含まれる。ポリオレフィン系ワックスとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のポリC₂₋₄オレフィン系ワックス、エチレン共重合体ワックスなどのオレフィン共重合体ワックスが例示でき、これらの部分酸化物又は混合物等も含まれる。オレフィン共重合体には、例えば、オレフィン(エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、2,3-ジメチル-2-ブテン、1-ヘブテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン等の α -オレフィン等)の共重合体や、これらのオレフィンと共重合可能なモノマー、例えば、不飽和カルボン酸又はその酸無水物[無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸等]、(メタ)アクリル酸エステル[(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸C₁₋₁₀アルキル(好ましくはC₁₋₄アルキル)エステルなど]等の重合性モノマーとの共重合体等が挙げられる。また、これらの共重合体には、ランダム共重合体、ブロック共重合体、又はグラフト共重合体が含まれる。オレフィン共重合体ワックスは、通常、エチレンと、他のオレフィン及び重合性モノマーから選択された少なくとも一種のモノマーとの共重合体である。

【0069】これらのワックス類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのワックスのうち、ポリエチレンワックスが好ましい。ワックス類の数平均分子量は、100~20000、好ましくは500~15000、さらに好ましくは1000~12000程度である。

【0070】加工安定剤は、単独で又は二種以上組み合

わせて使用できる。加工安定剤の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部(例えば、0.05~3重量部)程度、特に0.05~2重量部程度である。

【0071】(耐候(光)安定剤)耐候(光)安定剤としては、(a)ベンゾトリアゾール系化合物、(b)ベンゾフェノン系化合物、(c)芳香族ベンゾエート系化合物、(d)シアノアクリレート系化合物、(e)シュウ酸アニリド系化合物、(f)ヒンダードアミン系化合物等が挙げられる。

【0072】(a)ベンゾトリアゾール系化合物

ベンゾトリアゾール系化合物としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-イソアミルフェニル)ベンゾトリアゾール等のヒドロキシル基及びアルキル(C₁₋₆アルキル)基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類；2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアラールキル(又はアリール)基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類；2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアルコキシ(C₁₋₁₀アルコキシ)基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類等が挙げられる。これらのベンゾトリアゾール化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのベンゾトリアゾール系化合物のうち、ヒドロキシル基及びC₁₋₆アルキル基置換C₆₋₁₀アリール(特にフェニル)基を有するベンゾトリアゾール類、並びにヒドロキシル基及びC₆₋₁₀アリール-C₁₋₆アルキル(特にフェニル-C₁₋₄アルキル)基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類などである。

【0073】(b)ベンゾフェノン系化合物

ベンゾフェノン系化合物としては、複数のヒドロキシル基を有するベンゾフェノン類(2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジ乃至テトラヒドロキシベンゾフェノン；2-ヒドロキシ-4-オキシベンジルベンゾフェノンなどのヒドロキシル基及びヒドロキシル置換アリール又はアラールキル基を有するベンゾフェノン類など)；ヒドロキシル基及びアルコキシ(C₁₋₁₀アルコキシ)基を有するベンゾフェノン類(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン等)などが挙げられ

る。これらのベンゾフェノン化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのベンゾフェノン系化合物のうち、ヒドロキシル基と共にヒドロキシル基置換 C_{6-10} アリール（又は C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキル）基を有するベンゾフェノン類、特に、ヒドロキシル基と共にヒドロキシル基置換フェニル- C_{1-3} アルキル基を有するベンゾフェノン類が好ましい。

【0074】(c) 芳香族ベンゾエート系化合物
芳香族ベンゾエート系化合物としては、p-*t*-ブチルフェニルサリシレート、p-*o*-クチルフェニルサリシレートなどのアルキルアリールサリシレート類が挙げられる。芳香族ベンゾエート化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0075】(d) シアノアクリレート系化合物
シアノアクリレート系化合物としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート等のシアノ基含有ジアリールアクリレート類などが挙げられる。シアノアクリレート系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0076】(e) シュウ酸アニリド系化合物
シュウ酸アニリド系化合物としては、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシ-5-*t*-ブチルフェニル)シュウ酸ジアミド、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシフェニル)シュウ酸ジアミド等の窒素原子上に置換されていてもよいアリール基などを有するシュウ酸ジアミド類が挙げられる。シュウ酸アニリド化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0077】(f) ヒンダードアミン系化合物
ヒンダードアミン系化合物としては、立体障害性基を有するビペリジン誘導体、例えば、エステル基含有ビペリジン誘導体[4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、4-アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジンなどの脂肪族アシルオキシビペリジン(C_{2-10} 脂肪族アシルオキシ-テトラメチルビペリジンなど)；4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジンなどの芳香族アシルオキシビペリジン(C_{7-11} 芳香族アシルオキシ-テトラメチルビペリジンなど)；ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)オギザレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)マロネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)アジペート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アジペート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケートなどの脂肪族ジ又はトリカルボン酸-ビス又はトリスビペリジルエステル

(C_{2-10} 脂肪族ジカルボン酸-ビスビペリジルエステルなど)；ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)テレフタレート、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)ベンゼン-1,3,5-トリカルボキシレートなどの芳香族ジ乃至テトラカルボン酸-ビス乃至テトラキスビペリジルエステル(芳香族ジ又はトリカルボン酸-ビス又はトリスビペリジルエステルなど)など]、エーテル基含有ビペリジン誘導体[4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジンなどの C_{1-10} アルコキシビペリジン(C_{1-6} アルコキシ-テトラメチルビペリジンなど)；4-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジンなどの C_{6-10} シクロアルキルオキシビペリジン；4-フェノキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジンなどのアリールオキシビペリジン；4-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジンなど C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキルオキシビペリジンなど；1,2-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジルオキシ)エタンなどのアルキレンジオキシビスビペリジン(C_{1-10} アルキレンジオキシ-ビスビペリジンなど)など]、アミド基含有ビペリジン誘導体[4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルビペリジンなどのカルバモイルオキシビペリジン；ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)ヘキサメチレン-1,6-ジカルバメートなどのカルバモイルオキシ置換アルキレンジオキシ-ビスビペリジンなど]などが挙げられる。また、高分子量のビペリジン誘導体重縮合物(コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン重縮合物など)なども含まれる。これらのヒンダードアミン系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0078】これらのヒンダードアミン系化合物のうち、エステル基含有ビペリジン誘導体、特に、脂肪族カルボン酸ビペリジルエステル(好ましくは C_{2-10} 脂肪族ジカルボン酸-ビスビペリジルエステル、さらに好ましくは C_{6-10} 脂肪族ジカルボン酸-ビステトラメチルビペリジルエステルなど)、芳香族ジ又はトリカルボン酸-ビス又はトリスビペリジルエステル等が好ましい。

【0079】耐候(光)安定剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。耐候(光)安定剤の割合は、ポリセタール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.01~2重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部程度である。また、耐候(光)安定剤は、(f)成分と、他の(a)~(e)成分から選択された少なくとも一種とを併用するのが好ましく、特に、(a)ベンゾトリアゾール系化合物と(f)ヒンダードアミン系化合物とを併用するのが好ましい。この場合、(f)成分と[(a)~(e)]成分との割合(重量比)は、前者/後者=0/100~80/20、

好ましくは10/90~70/30、さらに好ましくは20/80~60/40程度である。

【0080】(着色剤)着色剤としては、各種染料又は顔料が使用できる。染料はソルベント染料が好ましく、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、又はナフトキノン系染料などが挙げられる。顔料については、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用できる。

【0081】無機顔料としては、チタン系顔料、亜鉛系顔料、カーボンブラック(ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等)、鉄系顔料、モリブデン系顔料、カドミウム系顔料、鉛系顔料、コバルト系顔料、及びアルミニウム系顔料などが例示できる。

【0082】有機顔料としては、アゾ系顔料、アンスラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ベリレン系顔料、ベリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ジオキサジン系顔料、又はスレン系顔料などが例示できる。

【0083】着色剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの着色剤のうち、光遮蔽効果の高い着色剤[カーボンブラック、チタン白(酸化チタン)、フタロシアニン系顔料]、特にカーボンブラックを用いると、耐候(光)性を向上できる。

【0084】着色剤の割合は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0~5重量部(例えば、0.01~5重量部)、好ましくは0.1~4重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部程度である。

【0085】(他の添加剤)本発明のポリアセタール系樹脂組成物には、必要に応じて、慣用の添加剤、例えば、離型剤、核剤、帯電防止剤、摺動性改良剤、耐衝撃性改良剤、難燃剤、界面活性剤、各種ポリマー(例えば、オレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂等)、充填剤等を単独で又は2種以上組み合わせて添加してもよい。また、必要に応じて、耐候(光)性に優れた樹脂、例えば、アクリル系樹脂[ポリメチルメタクリレートなどのC₁₋₁₀アルキル(メタ)アクリレートの単独又は共重合体]、アクリル系コアシェルポリマー、ポリカーボネート樹脂等を添加してもよい。

【0086】[ポリアセタール系樹脂組成物の製造方法]本発明のポリアセタール系樹脂組成物は、粉粒状混合物や熔融混合物であってもよく、(A)成分と、

(B)成分と、必要により他の添加剤とを慣用の方法で混合することにより調製できる。例えば、(1)各成分を混合して、一軸又は二軸の押出機により混練して押出してペレットを調製した後、成形する方法、(2)一旦組成の異なるペレット(マスターバッチ)を調製し、そのペレットを所定量混合(希釈)して成形に供し、所定の組成の成形体を得る方法等が採用できる。

【0087】本発明の樹脂組成物は、慣用の成形方法、

例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクションモルディングなどの方法で、種々の成形体を成形するのに有用である。

【0088】[成形体]前記ポリアセタール系樹脂組成物で構成された本発明のポリアセタール系樹脂成形体は、(A)成分と、(B)成分とを組み合わせる含んでおり、耐候(光)安定性に優れるとともに、ホルムアルデヒド発生量が極めて少ない。すなわち、酸化防止剤などの安定剤を含む従来のポリアセタール系樹脂で構成された成形体は、比較的多量のホルムアルデヒドを生成し、腐食や変色などの他、生活環境や作業環境を汚染する。例えば、一般に市販されているポリアセタール系樹脂成形体からのホルムアルデヒド発生量は、乾式(恒温乾燥雰囲気下)において、表面積1cm²当たり2~5μg程度であり、湿式(恒温湿潤雰囲気下)において、表面積1cm²当たり3~6μg程度である。

【0089】これに対して、本発明のポリアセタール系樹脂成形体は、乾式において、ホルムアルデヒド発生量が成形体の表面積1cm²当たり2μg以下(0~1.5μg程度)、好ましくは0~1μg、さらに好ましくは0~0.8μg程度であり、通常、0.01~0.7μg程度である。また、湿式において、ホルムアルデヒド発生量が成形体の表面積1cm²当たり3μg以下(0~2.5μg程度)、好ましくは0~2μg、さらに好ましくは0~1.7μg程度であり、通常、0.01~1.5μg程度である。

【0090】本発明のポリアセタール系樹脂成形体は、乾式及び湿式のいずれか一方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有していればよく、通常、乾式及び湿式の双方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有している。

【0091】なお、乾式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

【0092】ポリアセタール系樹脂成形体を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形体の適当量(例えば、表面積10~50cm²となる程度)を密閉容器(容量20ml)に入れ、温度80℃で24時間放置する。その後、この密閉容器中に水を5ml注入し、この水溶液のホルマリン量をJIS K0102、29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、成形体の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量(μg/cm²)を求める。

【0093】また、湿式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

【0094】ポリアセタール系樹脂成形体を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形体の適当量(例えば、表面積10~100cm²となる程度)を、蒸留水50mlを含む密閉容器(容量1L)の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置する。

その後、室温で1時間放置し、密閉容器中の水溶液のホルムアルデヒド量をJIS K0102、29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形体の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を求める。

【0095】本発明における前記ホルムアルデヒド発生量の数値規定は、（A）成分及び（B）成分を含む限り、慣用の添加剤（通常の、酸化防止剤、安定剤、着色剤等）を含有するポリアセタール系樹脂組成物の成形体についてだけでなく、無機充填剤、他のポリマーなどを含有する組成物の成形体においても、その成形体の表面の大部分（例えば、50～100%）が樹脂で構成された成形体（例えば、多色成形体や被覆成形体など）についても適用可能である。

【0096】本発明の成形体は、ホルムアルデヒドが弊害となるいずれの用途（例えば、自転車部品としてのノブ、レバーなど）にも使用可能であるが、自動車部品や電気・電子部品（能動部品や受動部品など）、建材・配管部品、日用品（生活）・化粧品用部品、及び医用（医療・治療）部品として好適に使用される。

【0097】より具体的には、自動車部品としては、インナーハンドル、フューエルトランクオープンナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップ、スピーカーグリル等の内装部品、メーターやコネクターなどの電気系統部品、オーディオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのキャリアプレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などの機構部品が例示できる。

【0098】電気・電子部品（機構部品）としては、ポリアセタール系樹脂成形体で構成され、かつ金属接点が多数存在する機器の部品又は部材〔例えば、カセットテープレコーダなどのオーディオ機器、VTR（ビデオテープレコーダー）、8mmビデオ、ビデオカメラなどのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセッサ、コンピューターなどのOA（オフィスオートメーション）機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩具、電話機、コンピューターなどに付属するキーボードなど〕などが例示できる。具体的には、シャーシ（基盤）、ギヤー、レバー、カム、ブーリー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール系樹脂成形体で構成された光及び磁気メディア部品（例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど）、更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタルオーディオテープカセット、8mmビデオテープカセット、フロッピー（登録商標）ディスクカートリッジ、ミニディスクカートリッジなどにも適用可能である。光及び磁気メディア部品の具体例としては、テープカセット部品（テープカセットの本体、リール、ハブ、

ガイド、ローラー、ストッパー、リッドなど）、ディスクカートリッジ部品（ディスクカートリッジの本体（ケース）、シャッター、クランピングプレートなど）などが挙げられる。

【0099】さらに、本発明のポリアセタール系樹脂成形体は、照明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、文具、リップクリーム・口紅容器、洗浄器、浄水器、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホルダーなどの広範な生活関係部品・化粧関係部品・医療関係部品に好適に使用される。

【0100】

【発明の効果】本発明のポリアセタール系樹脂組成物は、フェノール類と塩基性窒素含有化合物とアルデヒド類との縮合物を含んでいるので、熱安定性、特に成形加工時の熔融安定性を改善できると共に、ポリアセタール系樹脂及び成形体からのホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制でき、周辺環境（作業環境、使用環境など）を大きく改善できる。さらには、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制でき、金型への分解物や添加物などの付着（モールドデポジット）、成形体からの樹脂分解物や添加物の浸出や成形体の熱劣化を抑制でき、成形体の品質や成形性を向上できる。

【0101】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0102】なお、実施例及び比較例において、成形性（金型付着物の量）、乾式及び湿式での成形体からのホルムアルデヒドの発生量について、以下のようにして評価した。また、実施例及び比較例で使用したポリアセタール樹脂、変性フェノール樹脂、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候（光）安定剤及び着色剤は以下の通りである。

【0103】〔成形性（金型付着物の量）〕ポリアセタール系樹脂組成物で形成されたベレットから特定形状の成形体（直径20mm×厚み1mm）を、射出成形機を用いて連続成形（1000ショット）し、金型付着物の程度を5段階に評価した。なお、数字が小さい程、金型付着物が少ない、すなわち、モールドデポジットが少ないことを意味する。

【0104】〔乾式での成形体からのホルムアルデヒド発生量〕試験片（2mm×2mm×50mm）10個（総表面積約40 cm^2 ）の樹脂サンプルを密閉容器（容量20ml）に入れ、温度80℃で24時間、恒温槽内で加熱した後、室温に空冷し、蒸留水5mlをシリンジにて注入した。この水溶液のホルムアルデヒド量を、JIS K0102、29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒドガス発生量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を算出した。

【0105】[湿式での成形体からのホルムアルデヒド発生量] 平板状成形体(120mm×120mm×2mm)から4辺を切除して得た試験片(100mm×40mm×2mm; 総表面積85.6cm²)を蒸留水50mlを含むポリエチレン製瓶(容量1L)の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置した後、室温で1時間静置した。ポリエチレン製瓶中の水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒド発生量(μg/cm²)を算出した。

【0106】[ポリアセタール樹脂A]

A-1: ポリアセタール樹脂コポリマー(溶液加水分解法安定化樹脂、メルトインデックス=9g/10分)

A-2: ポリアセタール樹脂コポリマー(溶液加水分解法安定化樹脂、メルトインデックス=9g/10分)

なお、上記メルトインデックスは、ASTM-D1238に準じ、190℃、2169gの条件下で求めた値(g/10分)である。

【0107】[変性フェノール樹脂B]

B-1~B-5: 下記合成例1~5により得られた変性フェノール樹脂

B-6: アミノトリアジン変性フェノール樹脂[大日本インキ化学工業(株)製、フェノライトKA-7054(窒素含有量12重量%、軟化点132℃)]

B'-1: 下記合成例6により得られた未変性フェノール樹脂。

【0108】[酸化防止剤C]

C-1: トリエチレングリコールービス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

C-2: ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート][イルガノックス1010、チバガイギー(株)製]。

【0109】[耐熱安定剤D]

D-1: メラミン

D-2: メラミンホルムアルデヒド樹脂

メラミン1モルに対してホルムアルデヒド1.2モルを用い、水溶液中、pH8、温度70℃で反応させ、反応系を白濁させることなく水溶性初期縮合体のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂を生成させた。次いで、攪拌しながら反応系をpH6.5に調整して、攪拌を継続し、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂を析出させ、乾燥により粗製メラミン-ホルムアルデヒド樹脂の粉粒体を得た。この粉粒体を60℃の温水で30分間洗浄し、濾過した後、残渣をアセトンで洗浄し、これを乾燥することにより白色粉末の精製メラミン-ホルムアルデヒド樹脂を得た。

【0110】

D-3: メレム[日産化学工業(株)製]

D-4: ナイロン6-66-610

D-5: アラントイン[川研ファインケミカル(株)製]

D-6: アラントインジヒドロキシアリミニウム[川研ファインケミカル(株)製、「ALDA」]

D-7: CTUグアナミン[味の素ファインテクノ(株)製]

D-8: 12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム

D-9: 酸化マグネシウム

10 D-10: アイオノマー[三井・デュボンポリケミカル(株)製、ハイミラン1702]

D-11: クエン酸カルシウム

D-12: 酢酸カルシウム

D-13: ハイドロタルサイト[協和化学工業(株)製、DHA-4]

D-14: ゼオライトA-4[東ソー(株)製、ゼオラムA-4]。

【0111】[加工安定剤E]

E-1: エチレンビスステアリルアミド

E-2: グリセリンモノステアレート

E-3: ポリエチレングリコールモノステアリン酸エステル(日本樹油(株)製、ノニオンS-40)

E-4: エチレングリコールジステアレート。

【0112】[耐候(光)安定剤F]

F-1: 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール

F-2: 2-ヒドロキシ-4-オキシベンジルベンゾフェノン

30 F-3: 2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール

F-4: ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒペリジル)セバケート。

【0113】[着色剤G]

G-1: カーボンブラック(アセチレンブラック)

G-2: フタロシアニン系青色顔料

G-3: 酸化チタン。

【0114】合成例1[変性フェノール樹脂(B-1)の合成]

40 フェノール100重量部及びメラミン10重量部に、42重量%ホルムアルデヒド水溶液54重量部及びトリエチルアミン0.5重量部を添加し、100℃まで徐々に昇温した。さらに、100℃で2時間反応を行った後、常圧下で水を除去しながら180℃まで2時間かけて昇温し、次に未反応のフェノールを減圧除去して変性フェノール樹脂(軟化点105℃)を得た。

【0115】合成例2[変性フェノール樹脂(B-2)の合成]

50 フェノール100重量部に、42重量%ホルムアルデヒド水溶液31重量部及びトリエチルアミン0.5重量部

を添加し、80℃まで昇温した。これにメラミン20重量部を加えて1時間反応させ、常圧下で水を除去しながら120℃まで昇温し、さらに2時間反応を行った。次いで、常圧下で水を除去しながら180℃まで2時間かけて昇温し、次に未反応のフェノールを減圧除去して変性フェノール樹脂（軟化点135℃）を得た。

【0116】合成例3〔変性フェノール樹脂（B-3）の合成〕

フェノール100重量部に、42重量%ホルムアルデヒド水溶液38重量部及びトリエチルアミン0.5重量部を添加し、80℃で3時間反応させた。これにメラミン15重量部及びベンゾグアナミン15重量部を加えて2時間反応させ、常圧下で水を除去しながら120℃まで昇温し、さらに2時間反応を行った。次いで、常圧下で水を除去しながら180℃まで2時間かけて昇温し、次に未反応のフェノールを減圧除去して変性フェノール樹脂（軟化点129℃）を得た。

【0117】合成例4〔変性フェノール樹脂（B-4）の合成〕

フェノール100重量部及びベンゾグアナミン10重量部に、42重量%ホルムアルデヒド水溶液55重量部及びシュウ酸0.5重量部を添加し、100℃まで徐々に昇温した。さらに、100℃で5時間反応を行った後、常圧下で水を除去しながら180℃まで2時間かけて昇温し、次に未反応のフェノールを減圧除去して変性フェノール樹脂（軟化点105℃）を得た。

【0118】合成例5〔変性フェノール樹脂（B-5）の合成〕

フェノールフェニレンアラルキル樹脂（特開2000-351822号公報の実施例4に準拠して調製した2核体及び3核体の混合物）100重量部及びメラミン41

重量部に、42重量%ホルムアルデヒド水溶液13重量部及び25重量%アンモニア水溶液0.3重量部を添加し、100℃まで徐々に昇温した。さらに、100℃で5時間反応を行った後、常圧下で水を除去しながら180℃まで2時間かけて昇温し、次に未反応のフェノールを減圧除去して変性フェノール樹脂（軟化点93℃）を得た。

【0119】合成例6〔比較例に用いた未変性フェノール樹脂（B'-1）の合成〕

フェノール100重量部に、42重量%ホルムアルデヒド水溶液65重量部及び35重量%濃塩酸0.1重量部を添加し、85℃まで徐々に昇温した。さらに、85℃で1時間反応を行った後、常圧下で水を除去しながら175℃まで2時間かけて昇温し、次に未反応のフェノールを減圧除去して未変性フェノール樹脂を得た。

【0120】実施例1～15及び比較例1～5

ポリアセタール系樹脂A100重量部に、変性フェノール樹脂B、酸化防止剤C、耐熱安定剤D、加工安定剤E、耐候（光）安定剤F、着色剤Gを表1に示す割合で混合した後、2軸押出機により熔融混合し、ペレット状の組成物を調製した。このペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、成形時のモールドデボジットを評価した。また、所定の試験片からのホルムアルデヒド発生量を測定した。結果を表1に示す。

【0121】なお、比較のため、変性フェノール樹脂を添加しない例、変性フェノール樹脂の代わりに未変性フェノール樹脂を添加した例について、上記と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0122】

【表1】

表1

		実施例														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ポリテトラフルオレン A (重量部)	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-1	A-1
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
変性フェノール樹脂 B (重量部)	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-1	B-1	B-2	B-2	B-2	B-6	B-6	B-2	B-6	B-6	B-6
	50	0.5	5.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5
酸化防止剤 C (重量部)	C-1	C-2	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
	0.3	0.3	0.3	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
耐熱安定剤 D (重量部)	D-1	D-2	-	D-3	D-1	D-1	D-1	D-2	D-4	D-4	D-5	D-6	D-7	D-5	D-6	D-7
	0.03	0.03	-	0.1	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.2	0.03	0.03	0.1
加工安定剤 E (重量部)	D-8	D-9	-	D-8	D-9	D-8	D-8	D-10	D-11	D-12	D-13	D-14	D-8	D-8	D-8	D-8
	0.1	0.01	-	0.1	0.03	0.1	0.01	0.01	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
耐候(光)安定剤 F (重量部)	E-1	E-2	E-1	E-1	E-3	E-1	E-1	E-1	E-4	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1
	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
着色剤 G (重量部)	-	-	F-1	F-2	F-3	F-3	F-3	F-3	F-3	F-3	F-3	F-3	F-3	F-3	F-3	F-3
	-	-	0.5	0.25	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
モトアキツ外 AA7貯び発生量 乾式 (μg/cm ²)	-	-	-	F-4	F-4	F-4	F-4	F-4	F-4	F-4	F-4	F-4	F-4	F-4	F-4	F-4
	-	-	-	0.25	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
AA7貯び発生量 湿式 (μg/cm ²)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	G-1	G-1	G-2	G-3
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5
モトアキツ外 AA7貯び発生量 乾式 (μg/cm ²)	3	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	0.2	0.7	1.1	1.4	0.9	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.5	0.5	0.8	0.6	0.7	0.9
AA7貯び発生量 湿式 (μg/cm ²)	0.4	1.3	1.8	2.2	1.3	1.1	1.1	1.0	0.9	1.0	1.0	0.9	1.5	1.2	1.5	1.3
	0.4	1.3	1.8	2.2	1.3	1.1	1.1	1.0	0.9	1.0	1.0	0.9	1.5	1.2	1.5	1.3

【0123】

【表2】

表 2

	比較例				
	1	2	3	4	5
ポリマー樹脂 A (重量部)	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
変性ポリマー樹脂 B (重量部)	-	-	-	B'-1 0.5	B'-1 0.5
酸化防止剤 C (重量部)	C-1 0.3	C-1 0.03	C-1 0.03	C-1 0.3	C-1 0.03
耐熱安定剤 D (重量部)	D-2 0.03	-	D-1 0.1	-	-
	D-9 0.01	-	-	D-9 0.01	-
加工安定剤 E (重量部)	E-2 0.2	-	E-1 0.2	E-2 0.2	-
耐候(光)安定剤 F (重量部)	-	F-3 0.4	F-3 0.4	-	F-3 0.4
	-	F-4 0.2	F-4 0.2	-	F-4 0.2
着色剤 G (重量部)	-	-	-	-	-
モールドデポジット	1	3	2	3	4
AA7A7'ヒド発生量 乾式(μg/cm ²)	2.4	3.3	3.0	7.1	8.3
AA7A7'ヒド発生量 湿式(μg/cm ²)	2.7	3.9	3.4	10.7	12.1

【0124】表より明らかなように、比較例に比べて、* 少なく、成形性が改善されている。また、ホルムアルデ
実施例の樹脂組成物は、成形時のモールドデポジットが* ヒドの発生量も大幅に低減されている。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA40 AA41 AE05 AE09 AF45
AH07 AH08 AH12 BA01 BB05
BC07
4J002 CB001 CC282 DA036 DE076
DE086 DE226 DE236 DE286
DH046 DJ006 DK006 EE036
EE056 EG026 EG036 EG046
EH126 EJ026 EJ036 EJ046
EJ066 EN066 EN076 EN106
EN116 EP016 EQ026 ER026
ET006 ET016 EU076 EU176
EU186 EV066 EV076 EW066
FD036 FD066 FD076 FD096
GB00 GC00 GL00 GN00 GQ00

THIS PAGE BLANK (USPTO)